

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS
Departamento de Cristalografía y Mineralogía



**PROCESOS MINERALÓGICOS Y GEOQUÍMICOS EN
CHIMENEAS SUBMARINAS DE CARBONATOS
METANÓGENOS DEL GOLFO DE CÁDIZ:
BIOGEOMARCADORES FRAMBOIDALES DE
SULFUROS Y OXIHIDRÓXIDOS DE HIERRO**

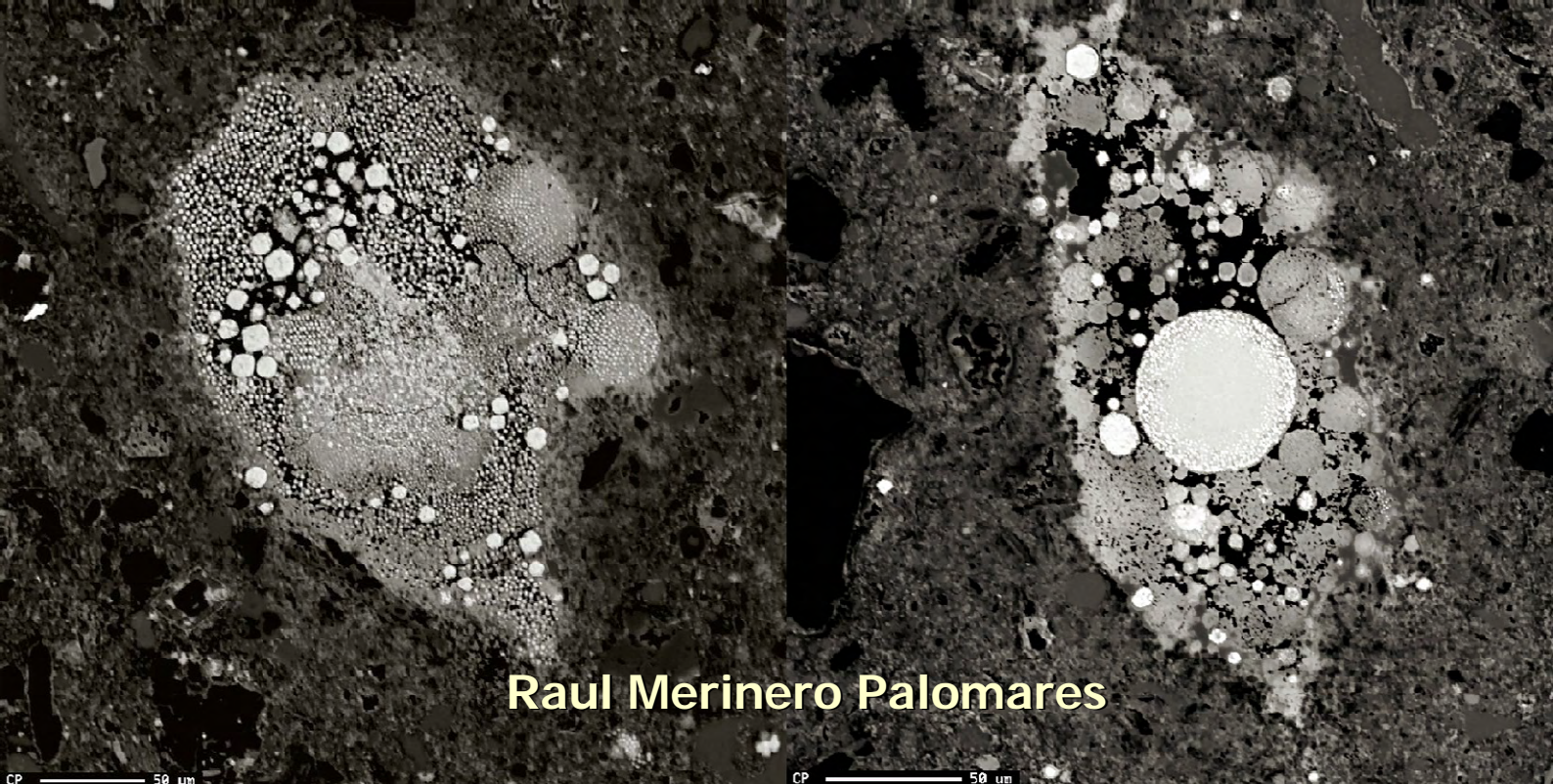
MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Raúl Merinero Palomares

Bajo la dirección de los doctores
Rosario Lunar Hernández, Jesús Martínez-Frías y Luís Somoza Losada

Madrid, 2008

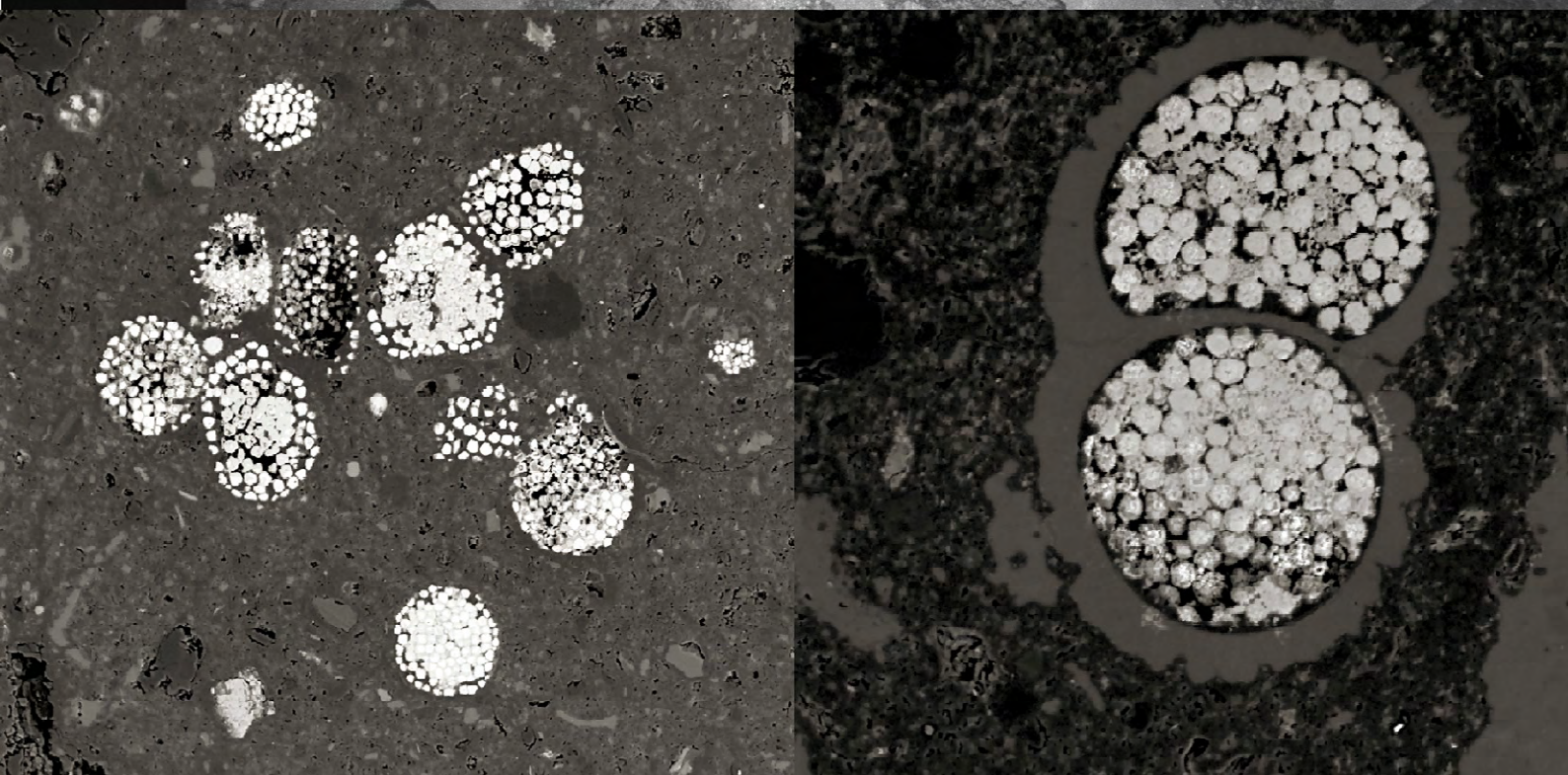
- **ISBN: 978-84-692-0111-4**



Raul Merinero Palomares

Procesos mineralógicos y geoquímicos
en chimeneas submarinas de
carbonatos metanógenos del Golfo de
Cádiz: biogeomarcadores
frambooidales de sulfuros y
oxihidróxidos de hierro

0 8. 1 5
0 6. 0 8



Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Geológicas

Departamento de Cristalografía y Mineralogía

**Procesos mineralógicos y geoquímicos en
chimeneas submarinas de carbonatos metanógenos
del Golfo de Cádiz: biogeomarcadores framboidales
de sulfuros y oxihidróxidos de hierro**

Raul Merinero Palomares

Directores:
Rosario Lunar Hernández
Jesús Martínez-Frías
Luís Somoza Losada

**Dedicado a mis padres Juan e Inocencia
Para Ángeles**

Agradecimientos

Aprovecho estas líneas para expresar mi más sincero agradecimiento a las personas que, de una u otra manera, han hecho posible la realización de esta tesis, y en especial:

A mis directores de tesis por la oportunidad y la confianza que han depositado en mí, en particular a Rosario Lunar, ya que gracias a ella he podido participar en esta investigación.

A Jesús Martínez-Frías, de quien he podido aprender muchísimas cosas, tanto aquellas relacionadas con la investigación y la Ciencia, como otras más personales y privadas. En todo momento ha constituido una referencia y una meta en la cual fijarse.

De manera muy especial a Víctor Díaz del Río, por una amistad desinteresada y por ser la persona que más me ha animado a realizar toda la investigación y que siempre ha prestado atención y ha realizado una rápida respuesta a todas aquellas cuestiones que le he ido planteando durante la realización de la tesis.

A todos aquellos lugares, organismos e instituciones que han puesto a mi disposición los materiales y técnicas para realizar la investigación: el Instituto Español de Oceanografía de Puerto Real, el Instituto Geológico y Minero de España, el departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Complutense de Madrid y el Centro de Astrobiología del Centro Superior de Investigaciones Científicas.

Por las facilidades prestadas y el buen trabajo realizado, a todas aquellas personas que han participado de manera indirecta en la consecución de los datos publicados en esta tesis debido a su labor en los diferentes centros y laboratorios: José Luís Ferosel (departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Complutense de Madrid), José Antonio Martín-Rubí (Instituto Geológico y Minero de España), Alfredo Fernández Larios y José González del Tanago (Centro de Microscopía Electrónica Luís Brú de la Universidad Complutense de Madrid) y Antonio Delgado (Estación Experimental Zaidín del Centro Superior de Investigaciones Científicas de Granada).

A Marta Ruiz Bermejo y César Menor Salván del Centro de Astrobiología por su colaboración en la obtención de datos de geoquímica orgánica y en la interpretación de los mismos.

Doy también las gracias a Julián Salas Camarero y Javier Gil-Díaz por realizar una revisión crítica de esta tesis y aportar todos sus conocimientos científicos y literarios en dicha revisión; así como a Ricardo Álvarez Blasco por su apoyo en la instalación y utilización de programas informáticos.

A Isabel y Enrique, a Quique, a José Ignacio, Yolanda y Javier por sus ánimos y la promesa de aparecer en estos agradecimientos.

Dejo para el final a la persona más importante tanto en la elaboración de esta tesis como en mi propia vida: Ángeles. Sus ánimos y apoyos han sido constantes, además de su colaboración en la elaboración de esta memoria. Sin ella no hubiera podido plantearme realizar este gran reto y mucho menos conseguir los objetivos alcanzados.

**Si supiese qué es lo que estoy haciendo, no le llamaría investigación,
¿verdad? (Albert Einstein)**

Índice de Contenidos

| | |
|---|-----------|
| Introducción y objetivos | 1 |
| El Golfo de Cádiz. Importancia del estudio | 1 |
| Objetivos de la tesis | 2 |
| Desarrollo de la tesis | 3 |
| I Emisiones submarinas: importancia y diversidad. Estructuras de fondo marino asociadas | 5 |
| I.1 Emisiones hidrotermales submarinas | 7 |
| I.1.1 Actividad hidrotermal..... | 7 |
| I.1.2 Chimeneas negras (black smokers)..... | 8 |
| I.1.3 Chimeneas blancas (white smokers) | 10 |
| I.1.4 Emisiones difusas..... | 11 |
| I.2 Emisiones frías (cold-seep)..... | 12 |
| I.2.1 Estructuras de fondo marino asociadas..... | 14 |
| I.2.2 El metano y los hidratos de gas | 16 |
| I.2.2.1 Producción de metano | 19 |
| I.2.2.2 Consumo de metano: oxidación anaeróbica de metano | 21 |
| I.2.2.3 Ciclo del metano | 23 |
| I.2.3 Carbonatos asociados a emisiones frías de metano | 26 |
| I.2.3.1 Morfologías..... | 26 |
| I.2.3.2 Mineralogía..... | 27 |
| I.2.3.3 Reconocimiento de carbonatos asociados a emisiones de metano | 29 |
| I.2.4 Volcanes de fango | 35 |
| II Textura framboidal en sulfuros de hierro y otros minerales | 37 |
| II.1 Definición, mineralogía y ambientes de formación de morfologías framboidales 37 | |
| II.1.1 Mineralogía de framboides..... | 38 |
| II.1.2 Morfologías y texturas relacionadas con framboides..... | 40 |
| II.1.2.1 Framboides irregulares | 40 |
| II.1.2.2 Framboides en forma de girasol (Sunflower framboids) | 40 |
| II.1.2.3 Racimos de framboides y poliframboides..... | 40 |
| II.1.2.4 Cristales euhedrales | 42 |
| II.1.3 Ambientes de formación de la pirita framboidal..... | 42 |
| II.2 Formación y geoquímica de la pirita en ambientes sedimentarios .. | |
| | 44 |

| | | |
|-----------|--|----|
| II.2.1 | Procesos de biomineralización de sulfuros de hierro | 44 |
| II.2.2 | Formación de monosulfuros de hierro..... | 46 |
| II.2.3 | Transformación de monosulfuros de hierro a pirita | 47 |
| II.2.4 | Formación de pirita sin monosulfuros precursores..... | 49 |
| II.2.5 | Disponibilidad de hierro para la formación de sulfuros en ambientes sedimentarios | 49 |
| II.2.6 | Procesos de formación de pirita framboidal | 50 |
| II.2.6.1 | Síntesis experimental de pirita framboidal | 51 |
| II.2.6.2 | Papel de los microorganismos y la materia orgánica en la formación de pirita framboidal | 52 |
| II.2.7 | Geoquímica de framboides de pirita..... | 54 |
| II.2.7.1 | Elementos traza en sedimentos anóxicos | 54 |
| II.2.7.2 | Acumulación y redistribución de metales y compuestos orgánicos durante la formación de pirita framboidal..... | 56 |
| II.2.8 | Procesos que modifican la morfología framboidal y su composición química.. | 57 |
| II.2.8.1 | Recristalización y homogeneización de framboides..... | 57 |
| II.2.8.2 | Oxidación de pirita framboidal | 60 |
| II.3 | Aplicaciones prácticas en geología | 62 |
| II.3.1 | Distribuciones de tamaños cristalinos..... | 62 |
| II.3.1.1 | Historia de nucleación y crecimiento..... | 62 |
| II.3.1.2 | Determinación de condiciones redox..... | 67 |
| II.3.2 | Consideraciones astrobiológicas..... | 69 |
| II.3.2.1 | Framboides en materiales extraterrestres..... | 70 |
| II.3.2.2 | Los framboides como bio/geomarcadores | 72 |
| III | Marco geológico y geográfico del Golfo de Cádiz..... | 75 |
| III.1 | Fisiografía y oceanografía del Golfo de Cádiz | 75 |
| III.1.1 | Dominios fisiográficos | 75 |
| III.1.1.1 | Plataforma continental..... | 75 |
| III.1.1.2 | Talud continental..... | 76 |
| III.1.1.3 | Llanuras abisales | 77 |
| III.1.2 | Intercambio de aguas del mar Mediterráneo y el océano Atlántico..... | 77 |
| III.2 | Geología del Golfo de Cádiz | 80 |
| III.2.1 | Tectónica global..... | 80 |
| III.2.2 | Unidades geológicas..... | 81 |
| III.2.3 | La Unidad Alóctona del Golfo de Cádiz (UAGC)..... | 83 |
| III.3 | Estructuras de fondo marino debidas a la emisión de fluidos ricos en metano | 85 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| III.3.1 | Campos de chimeneas de carbonatos en el Golfo de Cádiz..... | 87 |
| III.3.1.1 | Chimeneas de carbonatos del campo DIASOM | 89 |
| IV | Metodología de trabajo y técnicas de estudio..... | 91 |
| IV.1 | Recogida, selección y clasificación de muestras..... | 91 |
| IV.1.1 | Campanas oceanográficas de recogida de muestras | 91 |
| IV.1.2 | Selección de muestras y descripción en muestra de mano | 93 |
| IV.2 | Técnicas minerales..... | 96 |
| IV.2.1 | Microscopía óptica de luz transmitida y reflejada..... | 96 |
| IV.2.2 | Microscopía y microsonda electrónica..... | 96 |
| IV.2.3 | Distribución de tamaños de framboides y cristales euhedrales | 98 |
| IV.3 | Técnicas geoquímicas de roca total..... | 100 |
| IV.3.1 | Difracción de rayos X (DRX)..... | 100 |
| IV.3.2 | Fluorescencia de rayos X (FRX)..... | 100 |
| IV.3.3 | Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)..... | 101 |
| IV.3.4 | HPLC (High-Pressure Liquid Chromatography) y SPME-GC/MS (Solid-Phase Microextraction Gas Chromatography/Mass Spectrometry) | 101 |
| IV.3.5 | Isótopos de carbono y oxígeno | 103 |
| V | Resultados | 105 |
| V.1 | Características descriptivas de las chimeneas | 105 |
| V.1.1 | Morfologías, tipos de chimeneas y conductos | 105 |
| V.1.2 | Dimensiones | 107 |
| V.1.3 | Características superficiales | 108 |
| V.2 | Petrología, fábricas de carbonatos, mineralogía y geoquímica de chimeneas | 110 |
| V.2.1 | Características petrológicas y fábricas de carbonatos | 110 |
| V.2.1.1 | Porcentaje de los componentes | 112 |
| V.2.2 | Mineralogía | 113 |
| V.2.3 | Geoquímica (inorgánicos) | 114 |
| V.2.4 | Geoquímica (orgánicos) | 118 |
| V.2.4.1 | Identificación de aminoácidos | 118 |
| V.2.4.2 | Patrones de lípidos..... | 119 |
| V.2.5 | Geoquímica isotópica | 120 |
| V.3 | Mineralogía, texturas y geoquímica de sulfuros y oxihidróxidos de hierro | 121 |
| V.3.1 | Morfologías y texturas | 121 |
| V.3.2 | Mineralogía | 128 |

| | | |
|------------|--|------------|
| V.3.3 | Geoquímica | 130 |
| V.3.4 | Análisis de tamaños | 134 |
| V.3.4.1 | Distribuciones de tamaños | 135 |
| VI | Discusión | 140 |
| VI.1 | Oxidación anaeróbica de metano y reducción de sulfatos: papel de los microorganismos en la precipitación de carbonatos | 140 |
| VI.1.1 | Ambiente geológico y rasgos estructurales | 141 |
| VI.1.2 | Asociaciones faunales | 142 |
| VI.1.3 | Mineralogía y fábricas de carbonatos | 143 |
| VI.1.3.1 | Mineralogía de las chimeneas | 143 |
| VI.1.3.2 | Aspectos morfológicos y texturales | 144 |
| VI.1.3.3 | Fábricas de carbonatos | 145 |
| VI.1.3.4 | Sulfuros de hierro | 145 |
| VI.1.4 | Composición isotópica del carbono en chimeneas | 147 |
| VI.1.5 | Biomarcadores | 148 |
| VI.2 | Condiciones físico-químicas | 150 |
| VI.2.1 | Composición geoquímica de las chimeneas | 150 |
| VI.2.2 | Origen del hierro | 152 |
| VI.2.3 | Condiciones redox. Crecimiento de chimeneas por encima o en el interior del sedimento | 154 |
| VI.3 | Historia de nucleación, crecimiento y oxidación de framboides y cristales euhedrales | 156 |
| VI.3.1 | Nucleación y crecimiento | 156 |
| VI.3.2 | Seudomorfismo de oxihidróxidos de hierro | 158 |
| VI.3.3 | Disolución-corrosión de sulfuros y oxihidróxidos de hierro | 160 |
| VII | Conclusiones e implicaciones astrobiológicas | 162 |
| VII.1 | Formación de chimeneas a partir de la oxidación anaeróbica de metano: papel de los microorganismos | 162 |
| VII.2 | Condiciones físico-químicas. Diferencias entre grupos de chimeneas | 164 |
| VII.3 | Historia de crecimiento de sulfuros y oxihidróxidos de hierro | 166 |
| VII.4 | Implicaciones astrobiológicas | 168 |

| | |
|---|------------|
| Referencias bibliográficas | 170 |
| Índice de tablas | 204 |
| Índice de figuras | 205 |
| Acrónimos | 211 |
| ANEXO I. Fichas de chimeneas. Descripciones en muestra de mano | |
| ANEXO II. Análisis microscópico mediante luz transmitida y reflejada | |
| ANEXO III. Datos experimentales mineralógicos y geoquímicos. | |
| Mineralogía chimeneas (difracción de rayos X). Geoquímica elementos | |
| mayores, menores, traza y tierras raras (fluorescencia de rayos X e | |
| ICPMS). Geoquímica de compuestos orgánicos (HPLC y SPME- | |
| GC/MS). Geoquímica elementos mayores y traza de oxihidróxidos y | |
| sulfuros (microsonda electrónica) | |
| ANEXO IV. Distribuciones de tamaños cristalinos. Estadísticos, | |
| distribuciones de frecuencias observadas, lognormales teóricas y | |
| calculadas con GALOPER. Resultados de los análisis χ^2 | |

Introducción y objetivos

El Golfo de Cádiz. Importancia del estudio

En el Golfo de Cádiz, sudoeste de la Península Ibérica, han tenido lugar importantes emisiones frías de metano y otros hidrocarburos, provocando la formación de estructuras de fondo marino (diapirismo y volcanismo de fango, *pockmarks*, etc.) y la precipitación de carbonatos y sulfuros de hierro. La actividad metabólica de ciertos microorganismos quimiosintéticos, que se alimentan de compuestos químicos reducidos asociados a las emisiones (fundamentalmente metano y sulfuro de hidrógeno), es el principal causante de la formación de dichos minerales. El Golfo de Cádiz ha sido objeto de numerosos estudios científicos en los últimos años debido tanto a su estratégica posición geológica como al hecho de estar situado en el lugar de intercambio de aguas entre el mar Mediterráneo y el océano Atlántico. En 1996 se produjo el descubrimiento de sedimentos ricos en hidrocarburos ([Baraza y Ercilla 1996](#)), y posteriormente de volcanismo de fango y emisiones submarinas frías de hidrocarburos gaseosos ([Gardner 2001](#); [Pinheiro et al. 2003](#)), lo que provocó un gran desarrollo de investigaciones multidisciplinarias con intereses científicos y económicos en estas emisiones y en las estructuras de fondo marino asociadas ([Baraza et al. 1999](#); [Somoza et al. 1999, 2002, 2003](#); [Ivanov et al. 2000](#); [Mazurenko et al. 2002, 2003](#); [Díaz-del-Río et al. 2003](#); [Merinero 2005](#); [Merinero et al. 2006b, 2008a](#); [González et al. 2006a, 2006b](#); [Niemann et al. 2006](#); [Stadniskaia et al. 2006](#)). Los fluidos, principalmente metano, están atrapados en una formación sedimentaria de gran potencia denominada Olitostroma o Unidad Alóctona del Golfo de Cádiz ([Medialdea et al. 2004](#)) emplazada en dicho lugar desde el Mioceno medio y compuesta por evaporitas del Triásico y calizas y margas del Cretácico superior-Paleoceno ([Maldonado et al. 1999](#)). Se han propuesto diversos procesos geológicos para explicar la migración de los fluidos (tectónica diapírica, esfuerzos tectónicos entre la placa Africana y la Ibérica, desestabilización de hidratos de gas, etc.) y su posterior emisión a las aguas del océano Atlántico.

La espectacular concentración de chimeneas de carbonatos autígenicos ([Díaz-del-Río et al. 2003](#); [Merinero 2005](#); [Merinero et al. 2006b, 2008a](#)) es, junto con el reciente hallazgo de nódulos de hierro y manganeso ([González et al. 2007](#)), sin duda, el descubrimiento más importante que se ha realizado hasta la fecha en el Golfo de Cádiz,

lo que le convierte en un lugar único dentro de todos los sitios de emisiones frías de metano que se extienden por todas las plataformas continentales del mundo, tanto en márgenes activos como pasivos. Estas chimeneas representan las estructuras por donde se producen o producían emisiones de fluidos desde el interior de los sedimentos hasta las aguas del océano Atlántico, y constituyen huellas de la actividad biológica que se ha desarrollado alrededor de dichas emisiones, siendo sus principales representantes los microorganismos que oxidan el metano en condiciones anaeróbicas y reducen el sulfato disuelto en el agua marina. Además, en el interior de las mismas existen otras huellas de esta actividad: sulfuros de hierro con morfologías framboidales y otras texturas y mineralogías producto de su evolución mineral (Merinero 2005; Merinero et al. 2005a, 2006b, 2008a). El potencial uso de estas texturas minerales como geomarcadores de la actividad biológica (ver apartado II.6.2) explica el gran interés de su estudio y caracterización tanto desde el punto de vista mineralógico como geoquímico.

Objetivos de la tesis

1. Establecer, a partir de criterios morfológicos, petrológicos, geoquímicos (orgánicos e inorgánicos) y mineralógicos, la tipología comparada de las chimeneas.
2. Realizar una caracterización detallada de las fases minerales metálicas (sulfuros y oxihidróxidos de hierro) y de su evolución en el contexto del proceso general de construcción de las chimeneas.
3. Determinar las relaciones entre chimeneas, emisiones de metano, hidrocarburos, y la actividad biológica de los microorganismos que han dado lugar a la precipitación de carbonatos y sulfuros de hierro.
4. Establecer las condiciones físico-químicas de formación de las chimeneas y los posteriores cambios a partir de los datos extraídos de carbonatos, sulfuros y oxihidróxidos de hierro.
5. Definir los elementos diferenciadores entre chimeneas con distinta procedencia.

Desarrollo de la tesis

En el primer capítulo se analiza la importancia que tiene este estudio en el marco de las emisiones submarinas, y más concretamente, de las emisiones frías de metano. Para ello se revisa el estado actual de las investigaciones sobre las estructuras de fondo marino que se generan mediante emisiones submarinas. Además, se establece la importancia que tienen los ecosistemas extremófilos que se desarrollan alrededor de las mismas. Con más detalle se trata la importancia del estudio del metano y los hidratos de gas o clatratos en los sedimentos marinos que constituyen las mayores reservas conocidas de gas metano. Finalmente, se revisan las características de los carbonatos autigénicos y los volcanes de fango asociados a emisiones frías, con especial atención a las señales de origen biológico que quedan atrapadas en estas estructuras.

El segundo capítulo está dedicado a los framboides o texturas subesféricas formadas por empaquetamiento compacto de microcristales del mismo tamaño y hábito. Dichas morfologías se relacionan, habitualmente, con sulfuros de hierro (pirita principalmente) y otros minerales, y son las más usuales de los mismos en ambientes sedimentarios. Su aparición asociada a los carbonatos autigénicos en emisiones frías de metano junto con la estrecha relación que existe, demostrada por numerosos trabajos previos ([González et al. 2006a, 2006b](#); [Merinero 2005](#); [Merinero et al. 2005a, 2006b, 2008a](#)), entre su génesis y la actividad microbiana, convierten su estudio en fundamental para entender los procesos geológicos y biológicos que tienen lugar en los *cold-seep*. Además, el estudio y variación de las morfologías, mineralogía y geoquímica junto con las distribuciones de tamaños y/o diámetros de los framboides, convierten a estas texturas en una importante fuente de información para conocer las condiciones físico-químicas de formación así como los cambios que se producen en las mismas durante la historia de construcción de las chimeneas en el fondo oceánico del Golfo de Cádiz.

En el tercer capítulo se revisan la fisiografía y la compleja geología del Golfo de Cádiz, aspectos que condicionan los procesos de emisión de fluidos y la precipitación de carbonatos y sulfuros de hierro asociada a la actividad biológica establecida alrededor de los lugares de emisión.

La metodología utilizada durante la investigación se detalla en el cuarto capítulo. Primero las técnicas oceanográficas que permitieron la detección y posterior recogida de chimeneas. Posteriormente, la selección y descripción en muestra de mano. Finalmente,

el estudio mineralógico y geoquímico: microscopía óptica y electrónica, microsonda electrónica, difracción y fluorescencia de rayos X y cromatografía de gases.

El quinto capítulo recoge los principales resultados de la investigación. Comienza con los datos petrológicos, mineralógicos y geoquímicos de las chimeneas, con especial interés en las fábricas con un posible origen biológico presentes en los carbonatos. Esta primera parte de resultados se completa con la geoquímica de las principales compuestos orgánicos atrapados en el interior de las chimeneas. La segunda parte de los resultados recoge los principales datos texturales, mineralógicos y geoquímicos de framboides y cristales euhedrales de minerales de hierro presentes en las chimeneas. Además, se incluyen los resultados del estudio detallado de la distribución de tamaños y diámetros de los framboides y cristales euhedrales de sulfuros y oxihidróxidos de hierro.

La discusión sobre los resultados obtenidos se realiza en el capítulo sexto. En primer lugar se intenta establecer la posible influencia de los microorganismos en la formación de las chimeneas. Posteriormente, se definen los mecanismos de nucleación, crecimiento y otros procesos que han sufrido los minerales de hierro (sulfuros y oxihidróxidos) y las variaciones en las condiciones físico-químicas durante la historia de construcción de las chimeneas.

Finalmente, en el capítulo séptimo se recogen las principales conclusiones de la investigación junto con las implicaciones astrobiológicas de las mismas.

I Emisiones submarinas: importancia y diversidad. Estructuras de fondo marino asociadas

El descubrimiento en 1965 de emisiones hidrotermales submarinas en el Mar Rojo ([Degens y Ross 1969](#)) y en 1984 de emisiones frías de metano en el Golfo de México ([Paull et al. 1984](#)) junto a una amplia gama de emisiones submarinas con diferentes composiciones, temperaturas y profundidades, asociadas a una gran variedad de ambientes geológicos, ha permitido a los científicos ampliar los conocimientos y los límites de la Geología y la Biología. Los mares y océanos se han convertido en auténticos laboratorios naturales, con la realización de cientos de campañas a bordo de barcos científicos para el estudio de los fondos marinos y oceánicos, la recogida de muestras (sólidas, líquidas y gaseosas), la realización de sondeos, la toma de fotografías y videos. La utilización de pequeños submarinos permite incluso la observación y la toma directa de muestras de los procesos geológicos y biológicos que ocurren a grandes profundidades.

Las emisiones submarinas están asociadas a diversos procesos geológicos, tienen lugar tanto en corteza oceánica como continental y ocurren en márgenes activos y pasivos. Aunque existe mucha variación de las propiedades físicas (profundidad, temperatura, velocidad de emisión, etc.) y químicas (ricos en azufre, metales, hidrocarburos, etc.) de los fluidos, siempre existe una interacción directa entre dichos fluidos y una gran variedad de comunidades biológicas que se asientan en los lugares de emisión. Producto de dicha interacción se produce la precipitación de determinados minerales que forman estructuras características de los fondos marinos y oceánicos.

En 1977, y para sorpresa de los biólogos, se descubrieron gusanos en forma de tubo, mejillones y almejas de dimensiones gigantescas alrededor de emisiones hidrotermales a más de dos mil metros de profundidad en el rift de Galápagos ([Corliss et al. 1979](#)) dando comienzo las primeras investigaciones acerca de la fuente de alimentación de estos extraordinarios organismos. La biomasa asociada a emisiones submarinas es entre quinientas y mil veces mayor que la del resto de los océanos profundos, y es similar a la de otros ecosistemas marinos altamente productivos. La productividad biológica en estos lugares no se sustenta en productos de la fotosíntesis que podrían llegar por caída desde los primeros metros de los océanos, sino por la

quimiosíntesis que realizan los organismos asociados a las emisiones y que obtienen energía a partir de reacciones químicas para producir materia orgánica (Tunnicliffe 1991; Van-Dover 2000). Dicha síntesis de materia orgánica se produce, principalmente, a partir de compuestos reducidos como el sulfuro de hidrógeno y el metano (Nelson y Fisher 1995, Sibuet y Olu 1998). Otra sorpresa para los biólogos fue la diversidad y la naturaleza insólita de estos organismos: se conocen alrededor de quinientas especies distintas distribuidas por más de cien campos de emisiones hidrotermales (Tunnicliffe et al. 1998) y más de doscientas en una veintena de lugares de emisiones frías (Sibuet y Olu 1998). La mayoría de ellas son particulares de estos ambientes y algunas muestran adaptaciones inusuales a estos medios considerados no aptos para la vida. Existe una gran similitud entre la fauna que habita alrededor de emisiones hidrotermales y emisiones frías, compuesta principalmente por bivalvos, gusanos y esponjas; sin embargo solo se conocen trece especies que habitan indistintamente alrededor de ambos tipos de emisiones. La riqueza de especies asociadas a emisiones frías decrece con la profundidad, y la diversidad de algunas de ellas es mayor que en emisiones hidrotermales. Su mayor longevidad, derivada de una mayor continuidad del flujo, podría ser la causa de dicha diversidad (Sibuet y Olu 1998).

1.1 Emisiones hidrotermales submarinas

1.1.1 Actividad hidrotermal

La circulación hidrotermal asociada a las dorsales medio-oceánicas es uno de los procesos fundamentales que controlan la transferencia de energía y materia desde el interior de la Tierra a la litosfera, la hidrosfera y la biosfera. Las interacciones hidrotermales influyen en la composición química de la corteza oceánica (Alt 1995) y de los océanos (Edmond et al. 1979). La circulación hidrotermal consiste en agua marina que penetra en la corteza oceánica, a la que altera, se calienta y asciende de nuevo a través de fracturas al fondo oceánico enriquecida en determinados elementos químicos, principalmente metales. Las emisiones pueden producirse en tierra en forma de manantiales calientes o géiseres, como el *Old Faithful* de *Yellowstone*, aunque la mayoría tiene lugar en el interior de los océanos, sobre todo en el sistema de dorsales medio-oceánicas. Algunas emisiones, incluyendo las de la cuenca de *Guaymas* al norte de la dorsal del Este del Pacífico y la dorsal *Gorda* en el noreste del Pacífico, penetran en los sedimentos, pero la mayoría de las emisiones oceánicas tiene lugar sobre rocas basálticas.

El descubrimiento de la actividad hidrotermal submarina se produjo en 1965 cuando se hallaron charcas hidrotermales de salmuera y depósitos de lodos metalíferos en el rift correspondiente a la zona de extensión oceánica del Mar Rojo (Degens y Ross 1969). Este lugar, denominado *Atlantis II Deep*, constituye el mayor depósito metalífero submarino conocido (Missack et al. 1989; Herzig 1999). Posteriormente, en 1976, se descubrió un sistema hidrotermal de baja temperatura en la dorsal de las Galápagos con lodos ricos en nontronita y óxidos de manganeso asociados. En 1979, en la dorsal Pacífico Este, a una latitud de 21°N, se realizó uno de los descubrimientos más importantes de los fondos oceánicos y con más repercusión en la comunidad científica: las chimeneas hidrotermales ricas en metales (*black smokers*) de alta temperatura (unos 350 °C, MacDonald et al. 1980). Estas chimeneas son estructuras verticales de varios metros de longitud a través de las cuales tiene lugar la descarga de fluidos hidrotermales sobre el agua oceánica. Desde entonces se han descubierto más de 100 sistemas hidrotermales de fondo oceánico, con temperaturas que llegan hasta los 405 °C, principalmente en ambientes tectónicos relacionados con la formación de corteza oceánica y, más recientemente, en montes submarinos. La mayor parte de ellos se

distribuye en los océanos Pacífico y Atlántico, aunque también se han descrito en el océano Índico y el Mar Mediterráneo. En [Hannington et al. \(1995\)](#) se detallan las principales emisiones hidrotermales modernas.

Los datos estructurales, mineralógicos y geoquímicos obtenidos en los sistemas hidrotermales submarinos oceánicos sugieren la existencia de similitudes con varios tipos de yacimientos minerales de cobre, zinc, plomo y oro, así como de manganeso y hierro. De esta manera, los sistemas hidrotermales submarinos de los fondos oceánicos pueden considerarse análogos actuales de los depósitos VMS (sulfuros masivos volcanogénicos) asociados a ofiolitas o tipo Chipre ([Krasnov et al. 1993](#)).

I.1.2 Chimeneas negras (black smokers)

Estos depósitos de sulfuros se forman a partir de fluidos hidrotermales de alta temperatura (superior a 300 °C, siendo normales temperaturas entre 350 y 400 °C, [Delaney et al. 1984; 1989; Haymon et al. 1993](#)) que transportan metales y azufre y que al mezclarse con aguas marinas más frías provocan la precipitación de sulfuros y otros minerales. Los modelos teóricos y descriptivos sobre precipitación mineral ([Haymon y Kastner 1981; Haymon 1983; Goldfarb et al. 1983; Oudin 1983; Janecky y Seyfried 1984; Zierenbarg et al. 1984; Bowers et al. 1985; Lafitte et al. 1985; Tivey 1995; Fouquet et al. 1996](#) y otros) coinciden en establecer una asociación temprana de alta temperatura constituida por calcopirita, pirrotina y anhidrita; y una asociación tardía de baja temperatura con piritita y esfalerita. Otros minerales típicos de ambientes hidrotermales como la sílice o la barita se disuelven y no llegan a precipitar.

La formación de las chimeneas negras o *black smokers* comienza con la precipitación de anhidrita que forma la pared inicial de la chimenea, posteriormente desplazada por la precipitación de sulfuros de Fe-Cu de alta temperatura. Debido a su solubilidad retrógrada, la anhidrita no se preserva bien en chimeneas antiguas, disolviéndose a temperatura ambiente. Las chimeneas cementadas exclusivamente por anhidrita son inestables y colapsan. Una de las características distintivas de las chimeneas negras es la presencia de calcopirita tapizando el conducto principal de salida de fluidos, que puede estar acompañada por isocubanita (solución sólida de sulfuros de Cu-Fe de alta temperatura). La precipitación de pirrotina hexagonal no magnética también es característica de las *black smokers*, aunque la tendencia de la misma es a disolverse en agua marina, lo que puede provocar el desmoronamiento de la chimenea si

no se produce reemplazamiento de pirrotina por otras fases más estables (pirita o calcopirita). A altas temperaturas también pueden precipitar sulfuros de Zn como la esfalerita y la wurtzita (politipo hexagonal de ZnS). Esta última puede formar la parte externa de la chimenea, aunque con la disminución de la temperatura se convierte en esfalerita. Las chimeneas negras suelen presentar una costra de marcasita que recubre la superficie externa de la misma. También pueden precipitar otras fases minerales accesorias como silicatos de Mg (lizardita, estevensita, [Brett et al. 1987](#); [Peter y Scott 1988](#)) debido a la mezcla entre fluidos hidrotermales y agua marina, hidroxisulfatos de Mg (caminita, estarkeyita, [Haymon y Kastner 1986](#); [Brett et al. 1987](#)) formados por calentamiento del agua marina sin casi mezcla e incluso apatito por contaminación de PO_4 procedente del agua marina ([Koski et al. 1994](#)).

Las morfologías típicas de las chimeneas negras son cilíndricas, columnares o cónicas, alcanzan alturas de entre 10 y 20 metros y pueden presentar varios orificios de salida. Aunque son abundantes en todos los campos hidrotermales, destacan las chimeneas columnares en 21°N (dorsal Pacífico Este, [Haymon et al. 1993](#)). Existen otras morfologías asociadas que son el reflejo de variaciones en las condiciones de emisión de fluidos. Entre ellas destacan las estructuras en forma de colmena, las *flanges* o estructuras en forma de pestaña y los montículos de sulfuros con varios orificios de emisión de fluidos.

Las estructuras en forma de colmena se generan sobre orificios de salida de fluidos taponándolos ([Fouquet et al. 1993](#)). Están constituidas por una concha exterior bulbosa de pirita, marcasita y esfalerita, con un interior poroso de anhidrita y esfalerita relleno con fluidos hidrotermales de alta temperatura (300-350 °C, [Fouquet et al. 1993](#)) que son emitidos al exterior mediante flujo difuso con un gradiente térmico de varios cientos de grados centígrados, lo que permite su colonización por parte de organismos. Su característica distintiva es la presencia en su interior de un bandeo horizontal rítmico de pirrotina, pirita y esfalerita. Suelen encontrarse en la mayoría de campos hidrotermales, destacando el de *Beehive* (*Snake Pit*, 23°N en la dorsal Medio-Atlántica, [Fouquet et al. 1993](#)) considerado localidad tipo.

Las *flanges* o estructuras en forma de pestaña son estructuras de acreción que crecen lateralmente a partir de las paredes de grandes edificios de sulfuros y donde los fluidos escapan a través de fracturas ([Lonsdale y Becker 1985](#); [Peter y Scott 1988](#); [Delaney et al. 1992](#)). En su interior se acumulan fluidos hidrotermales de alta

temperatura (350 °C, [Delaney et al. 1992](#)) que mediante enfriamiento conductivo provocan la formación de estructuras verticales de pirrotina y esfalerita ([Delaney et al. 1992](#)) y, al igual que las chimeneas, presenta una costra externa de marcasita. No presentan anhidrita debido a la ausencia de mezcla entre fluidos y agua marina, y la superficie superior suele estar colonizada por gusanos y otros organismos superiores. Pueden llegar a alcanzar un metro o más de longitud y varios centímetros de grosor. Son abundantes en el campo hidrotermal de *Endeavour* (dorsal Juan de Fuca, [Embley et al. 1995](#)) y en la cuenca de *Guaymas* (Golfo de California, [Koski et al. 1985](#); [Peter y Scott 1988](#)).

Finalmente, los montículos de sulfuros se caracterizan por poseer múltiples orificios de expulsión de fluidos, crecimientos complejos y roturas frecuentes a lo largo de las paredes ([Tivey y Delaney 1986](#)). Se forman cuando varias chimeneas adyacentes colapsan, formando en un principio edificios más pequeños (depósitos de sulfuros de Galápagos, [Embley et al. 1988](#)) que con el paso del tiempo evolucionan a estructuras mayores incorporando nuevas chimeneas y restos de otras más antiguas. Aunque es difícil precisar cual es la zonación mineral que se produce en los montículos, la disposición más común consiste en un núcleo de sulfuros de Cu de alta temperatura y un margen exterior más frío de sulfuros de Zn, con asociaciones de sulfuros de Fe entre ambas zonas (montículo Galápagos, [Embley et al. 1988](#); campo de *Snakepit* 23°N dorsal Medio-Atlántica, [Fouquet et al. 1993](#); 13°N EPR, [Hekinian y Fouquet 1985](#)). En el interior de los montículos circulan y quedan atrapados los fluidos hidrotermales cuya composición puede cambiar por precipitación y/o disolución de sulfuros. La mayor parte del calor se emite como flujo difuso, lo que permite la colonización de organismos en las paredes externas. En el campo hidrotermal de *Endeavour* (dorsal Juan de Fuca, [Tivey y Delaney 1986](#); [Hannington y Scott 1988](#); [Robigou et al. 1993](#)) los montículos de sulfuros tienen entre 10 y 30 metros de diámetro y 40 metros o más de altura, y la estabilidad de los mismos se debe a la silicificación de las asociaciones minerales. Por otro lado, en TAG (dorsal Medio-Atlántica, [Rona et al. 1993](#); [Mills 1995](#)) los montículos alcanzan los 200 metros de diámetro y 50 metros de altura.

I.1.3 Chimeneas blancas (white smokers)

Los fluidos que forman las chimeneas blancas o *white smokers* alcanzan temperaturas más bajas (entre 100 y 300 °C, [Hannington et al. 1995](#)) que los asociados a las chimeneas negras, lo que les confiere una capacidad más limitada de transporte de

metales y azufre, siendo, por tanto, menor la precipitación de sulfuros. Las chimeneas blancas se caracterizan por la presencia en su parte externa de partículas blancas de sílice, anhidrita y barita que precipitan por mezcla entre fluidos hidrotermales y agua marina (Hannington et al. 1995). Pueden formarse en los estadios iniciales de la actividad hidrotermal, cuando la temperatura de los fluidos no es lo suficientemente alta, o bien, cuando se produce enfriamiento conductivo o mezcla de fluidos en sistemas de alta temperatura (Tivey et al. 1995). Lo más normal es que las *black* y las *white smokers* formen parte del mismo campo hidrotermal reflejando variaciones en la temperatura de los fluidos. Las paredes de las chimeneas blancas suelen estar constituidas por marcasita, sílice amorfa, barita y anhidrita, pudiéndose formar una costra de marcasita alrededor de las mismas. En el interior precipitan sulfuros de Fe y Zn (pirita-marcasita y esfalerita) a temperaturas más altas debido al aislamiento térmico que provocan las paredes (Tivey 1995). A temperaturas superiores a los 200 °C están constituidas, casi exclusivamente, por sulfuros, sobre todo esfalerita. Existen otros minerales típicos de las chimeneas blancas asociados a emisiones de baja temperatura, por ejemplo galena, anglesita y sulfosales de Pb, As, Ag y Sb (Hannington y Scott 1988; Paradis et al. 1988; Harvey-Kelly et al. 1988; Koski et al. 1984, 1994).

I.1.4 Emisiones difusas

Son emisiones de fluidos de baja temperatura (<10 a 50 °C, Hannington et al. 1995) con muy poca capacidad de transporte de metales y azufre, lo que se traduce en ausencia de mineralizaciones significativas de sulfuros, aunque suelen estar asociadas con el sustento de importantes comunidades biológicas (Milligan y Tunnicliffe 1994). La precipitación mineral asociada a emisiones difusas se reduce a oxihidróxidos amorfos de Fe, óxidos de Mn, arcillas autigénicas y sílice. Pueden formarse pequeñas chimeneas de óxidos de Fe y sílice que no emiten apenas fluidos (Hannington et al. 1995). La presencia de grandes comunidades de gusanos de tubo puede llegar a influir en la precipitación mineral debido a la reducción de los flujos de emisión y al taponamiento de los mismos (Hannington y Scott 1988). Suelen situarse en los márgenes de flujos de alta temperatura donde se produce mezcla con agua marina, o forman parte de todo el campo hidrotermal en los últimos estadios de evolución de los mismos, cuando se produce colapso del flujo ascendente alrededor de una intrusión subvolcánica que se está enfriando.

1.2 Emisiones frías (*cold-seep*)

Los *cold-seep* o emisiones frías se caracterizan por tener temperaturas similares a las del fondo marino que las rodea (entre 4 y 16 °C, [Campbell et al. 2002](#)) y por expulsar fluidos ricos en hidrocarburos (metano, petróleo, hidrocarburos gaseosos e hidratos de gas), sulfuro de hidrógeno, H_2 , NH_4^+ , Fe^{2+} y Mn^{2+} , generados en apilamientos sedimentarios mediante procesos biogénicos y/o termogénicos, que son expulsados a los mares y océanos mediante una gran variedad de procesos geológicos, como la sobrepresión y compactación de sedimentos producto de la carga sedimentaria o de esfuerzos tectónicos derivados de la convergencia de placas, la deshidratación mineral, la desestabilización de hidratos de gas (aumento de temperatura, movimientos sísmicos, etc.), etc. Los fluidos que están bajo sobrepresión migran a través de vías de baja permeabilidad, como fracturas y capas de arenas, o vía diapirismo y volcanismo de fango. Se conocen tanto en márgenes pasivos como activos y a profundidades muy variadas, desde menos de 15 metros ([Montagna et al. 1987](#)) hasta más de 7400 metros en la fosa de Japón ([Fujikura et al. 1999](#)). En márgenes activos convergentes las emisiones tienen lugar sobre prismas de acreción, y la expulsión de fluidos se produce por sobrecarga debida a movimientos de compresión, mientras que en márgenes pasivos el metano se genera dentro de grandes acumulaciones de sedimentos, siendo la tectónica salina la principal causa de migración de los fluidos, aunque también pueden producirse otros procesos (movimientos sísmicos, desestabilización de taludes, etc.).

El primer hallazgo de emisiones frías se realizó en el talud de Florida, en el Golfo de México ([Paull et al. 1984](#)), y desde entonces se han descubierto más de 50 localizaciones con procesos de emisión de fluidos ricos en metano y otros hidrocarburos (ver distribución de emisiones de metano en [tabla I.1](#) y [figura I.1](#)), principalmente en márgenes y taludes continentales tanto activos como pasivos.

Tabla I.1. Distribución por océanos y referencias de lugares con emisiones frías de metano que están reflejados en la [figura I.1](#).

-
- Océano Pacífico (subducción activa)
 - Costa oeste de Norte América
 - Costa este de las islas Aleutianas en Alaska ([Suess et al. 1998](#))
 - Margen *Cascadia* en la costa de Oregón ([Pohlman et al. 2005](#) y [Boetius y Suess 2004](#))
 - Margen del río *Eel* y Bahía de *Monterey* en la costa de California ([Orphan et al. 2004](#) y [Stakes et al. 1999](#))
 - Costa oeste Sudamérica y América Central
 - Cuenca de *Guaymas* en México ([Simoneit et al. 1990](#))
 - Costa Rica ([Hensen y Wallmann 2005](#))
 - Costa de Perú ([Hübscher y Kukowski 2003](#))
 - Costa de Chile ([Treude et al. 2005](#))
 - Costa este de Asia y Oceanía
 - Mar de *Ojotsk*, en la costa de Rusia ([Obzhirov et al. 2004](#))
 - Fosas de Japón y *Nankai*, en la costa de Japón ([Kojima 2002](#) y [Colwell et al. 2004](#))
 - Fosa de las Marianas ([Haggerty 1991](#))
 - Cuenca tras arco de *Sunda*, en Indonesia ([Wiedicke et al. 2002](#))
 - Cuenca de Nueva Irlanda, en Papua Nueva Guinea ([Schmidt et al. 2002](#))
 - Costa de Nueva Zelanda ([Orpin 1997](#) y [Lewis y Marshall 1996](#))
-
- Océano Atlántico (márgenes pasivos)
 - Costa este de Norte América
 - Costa de la Tierra de *Baffin*, Canadá ([Matsumoto 1990](#))
 - *Blake Ridge*, en la costa de Carolina ([Van-Dover et al. 2003](#); [Borowski 2004](#))
 - Golfo de México y talud de Florida ([Sassen et al. 2004](#); [Paull et al. 1992](#); [McDonald et al. 2004](#))
 - Prisma de acreción de Barbados, en el Mar Caribe ([Gill et al. 2005](#))
 - Costas occidentales de Europa y África
 - Mar de Noruega ([Milkov et al. 2004](#))
 - Mar del Norte ([Hovland et al. 1987](#))
 - Costa de *Kattegat*, en Dinamarca ([Jørgensen 1992](#))
 - Golfo de Cádiz ([Díaz-del-Río et al. 2003](#); [Merinero et al. 2006c](#))
 - Costa de Nigeria ([Hovland et al. 1997](#))
 - Cuenca Congo-Angoleña ([Charlou et al. 2004](#))
-
- Mar Mediterráneo y Mar Negro (márgenes activos)
 - Arco de Chipre, la dorsal Mediterránea, el arco de Calabria, la cara del Adriático de los Apeninos y el mar de Alborán ([Aloisi et al. 2002](#); [Werne et al. 2004](#))
 - Zona noroeste del Mar Negro, en las costas de Rumania y Ucrania ([Reitner et al. 2005](#); [Peckmann et al. 2001](#))
 - Sur del Mar Caspio ([Ginsburg y Soloviev 1994](#))
-
- Océano Índico
 - Márgenes pasivos, cuenca de *Krishna-Godavari*, en la costa este de la India ([Kocherla et al. 2006](#))
 - Márgenes activos, prisma de acreción de *Makran*, en las costas de Pakistán ([Von-Rad et al. 1996](#))

También existen emisiones de metano en campos hidrotermales, tanto profundos como someros (por ejemplo, [Kelley et al. 2001](#); [Michaelis et al. 2002](#); [Canet et al. 2003](#)).

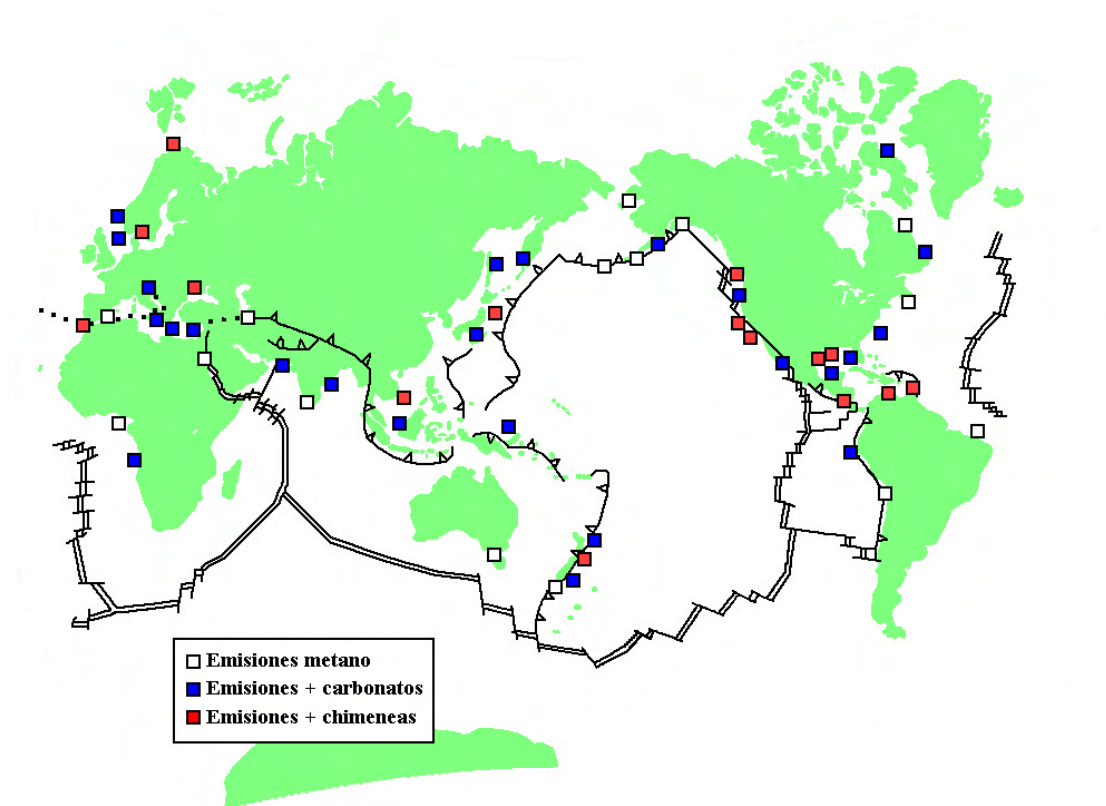


Figura I.1. Distribución de las emisiones modernas de metano (blanco) con selección de los lugares donde además existen carbonatos autigénicos (azules) y chimeneas (rojo). Datos de [Van-Dover \(2000\)](#), [Campbell et al. \(2002\)](#), [Merinero 2005](#) y de otras referencias bibliográficas detalladas en la [tabla I.1](#).

I.2.1 Estructuras de fondo marino asociadas

La identificación de emisiones de metano se puede realizar por observación directa de burbujas escapando del lecho marino, con la posibilidad de realizar muestreos directos de los fluidos emitidos; y a través de evidencias acústicas (plumas acústicas) y sísmicas (sistemas sísmicos de alta frecuencia) como ocurrió en el Mar Mediterráneo ([Coleman y Ballard 2001](#)) y en el Golfo de México ([Sassen et al. 2004](#)).

Sin embargo, lo más normal es que mediante la identificación de estructuras de fondo marino asociadas a las emisiones de metano se deduzca la existencia de las mismas. El estudio de estructuras de fondo marino se realiza mediante observación directa (cámaras fotográficas y de video, e incluso vehículos guiados por control

remoto, [Hovland et al. 2005](#)) y con técnicas geofísicas (sísmica de alta resolución, batimetría multihaz, imágenes acústicas, etc.).

Los *pockmarks* o depresiones someras en forma de cráter de varios cientos de metros de diámetro se forman en el fondo marino debido al escape de fluidos (por ejemplo en el Mar del Norte, [Dando et al. 1991](#); [Hovland et al. 2005](#)) y suelen estar asociados a emisiones de metano. Otras estructuras típicas de estos lugares consisten en elevaciones topográficas como los volcanes y diapiros de fango (ver características y referencias en [apartado I.2.4](#)) y las grandes acumulaciones de hidratos de gas (por ejemplo en el Golfo de México, [Sassen et al. 2004](#)).

El rasgo más característico de las emisiones frías de metano es la formación de carbonatos (ver [apartado I.2.3](#)) que pueden llegar a formar grandes estructuras con dimensiones de varios cientos de metros, como montículos ([Van-Weering et al. 2003](#)), plataformas ([Stakes et al. 1999](#)) y quimiohermos ([Teichert et al. 2005](#)), aunque las estructuras de carbonatos más abundantes y mejor estudiadas son las chimeneas, costras, placas y otras de menor tamaño, que pueden ser muestreadas directamente del fondo marino mediante dragas de arrastre, testigos de gravedad y otras técnicas.

Otra evidencia directa de las emisiones de metano son las estructuras formadas por microorganismos, como las alfombras y las películas microbianas que pueden llegar a alcanzar grandes dimensiones y que colonizan tanto los sedimentos como los sustratos duros ([Hovland 2002](#)).

I.2.2 El metano y los hidratos de gas

El metano es la forma más reducida del carbono y pertenece a los compuestos de la clase de los hidrocarburos gaseosos junto con el etano, propano y butano. Es la molécula más simple de todos los compuestos orgánicos: consta de un átomo de carbono central unido mediante enlace covalente a cuatro átomos de hidrógeno formando un tetraedro. Su peso molecular, en media, es de 16,04 unidades de masa atómica. En condiciones estándar (25 °C y 1 bar) es gaseoso, incoloro e inodoro, siendo sus puntos de fusión y ebullición -183 °C y -164 °C respectivamente. En la naturaleza se pueden encontrar tres isótopos estables de metano que a su vez contienen tres isótopos distintos de carbono: los isótopos estables ^{12}C y ^{13}C y el radiactivo ^{14}C que tiene una vida media de 5730 años, siendo el ^{12}C el más abundante, aunque ciertos procesos biológicos discriminan al isótopo pesado ^{13}C , lo que se traduce en un enriquecimiento en ^{12}C de los productos de la reacción. La composición isotópica estable del carbono se representa mediante la notación estándar $\delta^{13}\text{C}$ expresada como partes por mil (‰) de la desviación del estándar *Belemnites Pee Dee* (PDB):

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{Muestra}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{Estándar}}} \right] \times 10^3$$

Por definición, PDB tiene un valor de $\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰}$. Por lo tanto, valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$ indican empobrecimiento en ^{13}C (o enriquecimiento en ^{12}C) con respecto a PDB.

A presión atmosférica el metano es muy poco soluble en agua (~1,5 mM). El aumento de la salinidad así como de la temperatura provoca una disminución en la solubilidad del metano (Yamamoto et al. 1976). De acuerdo con la ley de Henry la solubilidad aumenta con el incremento de la presión hidrostática, sin embargo esto cambia alrededor de los 450 metros de profundidad en aguas no situadas en los polos. En estas condiciones de presión y temperatura (4 °C y 40 bares) el metano y el agua forman una estructura de hidrato, que es un compuesto cristalino no estequiométrico, parecido al hielo, de moléculas de metano rodeadas de agua (Kvenvolden 1993).

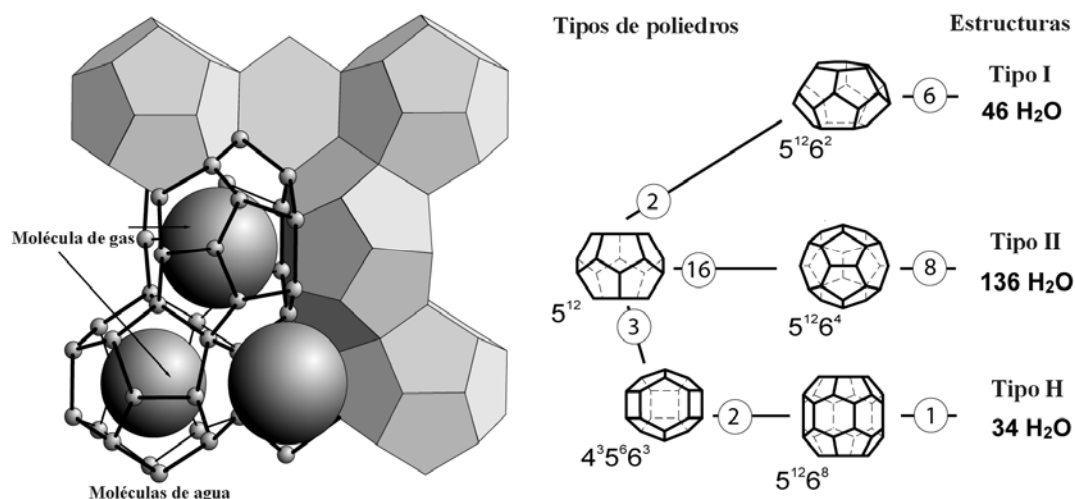


Figura I.2. A la izquierda se representa un hidrato de gas con estructura tipo I, en la cual las moléculas de agua (esferas pequeñas) forman poliedros que contienen moléculas de gas (esferas grandes). A la derecha se han representado los tipos de estructuras junto con los tipos y número de poliedros de cada una. Los números encerrados en círculos representan el número de poliedros necesarios para formar la estructura de hidratos de gas (las figuras no están a escala). Extraído de [Bohrmann y Torres \(2006\)](#).

Los hidratos de gas se llaman también clatratos (del latín *clatratus* = jaula) y pueden contener otras moléculas gaseosas: hidrocarburos gaseosos, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, etc. Se conocen tres estructuras cristalinas de clatratos (I, II y H). Mientras que la estructura I ([figura I.2](#)) se forma normalmente con metano como molécula central, las estructuras II y H pueden incluir otras de mayor tamaño.

La zona de estabilidad de los hidratos de gas en las aguas oceánicas aumenta con el incremento de la profundidad y la disminución de la temperatura, siendo mayor entre 1000 y 3000 metros de profundidad. Sin embargo, la concentración de metano en las aguas oceánicas es muy pequeña y apenas se forman clatratos. En los sedimentos la concentración de metano sí es lo suficientemente alta como para que se acumulen grandes cantidades de hidratos de gas. Dicha concentración aumenta con la profundidad de enterramiento, aunque la zona de estabilidad disminuye al aumentar la temperatura, alcanzando un espesor máximo entre 800 y 1000 metros. En la práctica, las mayores concentraciones de hidratos de gas se producen en los primeros cientos de metros de los sedimentos situados a profundidades entre 1000 y 1500 metros ([Buffett y Archer 2004](#)).

La importancia de los hidratos de metano radica en su abundancia en la naturaleza. La estimación sobre el total de metano incluido en forma de clatratos supera

los 10^7 millones de toneladas de carbono, lo cual es comparable a las reservas actuales de carbón, petróleo y gas natural (Sundquist 1985; Kvenvolden 1988; MacDonald 1990; Gornitz y Fung 1994; Buffett y Archer 2004). Esta estimación se ha realizado gracias a la curiosa propiedad de los clatratos mediante la cual se observa un eco doble (BSR, acrónimo de *Bottom Simulating Reflector*) en los perfiles sísmicos que reproduce la morfología del fondo marino cuando existen acumulaciones de hidratos de gas en el sedimento. Este eco doble se produce mediante reflexión debido a la diferencia de densidad existente entre la capa de sedimento que contiene los clatratos y la subyacente. De esta manera es posible conocer la profundidad y el espesor de las acumulaciones de hidratos de gas con precisión, así como la presencia de gases en estado libre por debajo de ellos.

Las grandes acumulaciones de metano en forma de hidratos de gas han sido fuente de numerosos trabajos de investigación bajo el punto de vista económico (ver Milkov y Sassen 2002 y referencias en su interior). Según estos trabajos parece ser que la recuperación de metano es económicamente viable en aquellos depósitos de hidratos de gas que tienen lugar en sedimentos relativamente permeables (arenas por ejemplo), más concretamente en acumulaciones estructurales, lo que convierte en lugares atractivos para su explotación, por ejemplo, al noroeste del Golfo de México y al *Hydrate Ridge*. Sin embargo, en los grandes volúmenes de hidratos de gas asociados a estructuras del fondo oceánico, como los volcanes de fango, disminuye considerablemente la factibilidad económica. Por otro lado, los depósitos de hidratos de gas asociados a acumulaciones estratigráficas no constituyen reservas significativas debido a la baja concentración de metano existente en dichos depósitos, aunque en lugares con sedimentos de grano grueso la recuperación de metano sería rentable (por ejemplo, en la Fosa de *Nankai* en Japón). En resumen, las reservas de hidratos de gas constituyen tan solo una pequeña porción de todos los recursos de metano existentes.

Otro aspecto importante en las investigaciones sobre hidratos de gas son las emisiones de metano a la atmósfera a partir de la desestabilización de estos compuestos (subida de temperatura, disminución de la presión, movimientos sísmicos, desestabilización de taludes, etc.). El metano, al igual que otros gases presentes en la atmósfera como el dióxido de carbono y el óxido nitroso, tiene la capacidad de absorber y reemitir la radiación infrarroja, lo que tiene importantes implicaciones sobre el balance energético en la atmósfera (Campbell 1986). Los gases que tienen esta

capacidad se denominan gases de efecto invernadero. La mayor parte de la radiación solar reentrante es absorbida por la superficie terrestre calentándola y contribuyendo a mantener las condiciones actuales de temperatura. Un incremento en las concentraciones de gases de efecto invernadero aumentaría las radiaciones reentrantes y contribuiría a un hipotético cambio climático global, elevando la temperatura media sobre la superficie de la Tierra (Wuebbles y Hayhoe 2002). Hay que tener en cuenta que los efectos de una molécula de metano sobre el potencial calentamiento global son entre 21 y 56 veces mayores que los producidos por una de CO₂ (Bohrmann y Torres 2006).

1.2.2.1 Producción de metano

El metano tiene diferentes orígenes en la naturaleza: abiogénico, termogénico y microbiano. Cada fuente de metano se caracteriza por poseer un rango específico de valores de $\delta^{13}\text{C}$ y δD (figura I.3), por la proporción de hidrocarburos más complejos que el metano y por su composición isotópica estable (Whiticar 1999; Lollar et al. 2002).

El metano abiogénico y el termogénico se producen bajo condiciones de alta presión y temperatura. El primero lo hace a partir de la reducción de carbonatos durante la fusión de magmas y la serpentinización de rocas peridotíticas, mientras que el segundo se forma durante la degradación térmica de materia orgánica enterrada (Charlou y Donval 1993; Kelley 1996; Horita y Berndt 1999; Whiticar 1999; Lollar et al. 2002), por eso se le denomina también metano fósil. El metano abiogénico está más enriquecido en ^{13}C con valores que oscilan entre 0 y -42‰ y valores de δD entre -100‰ y -450‰ (Horita y Berndt 1999; Kelley y Fröh-Green 1999; Whiticar 1999; Lollar et al. 2002). La formación de metano abiogénico puede estar catalizada por aleaciones de hierro-níquel provocando los bajos rangos observados en los valores de $\delta^{13}\text{C}$ (Horita y Berndt 1999). El metano termogénico por su parte está más empobrecido en ^{13}C con valores entre -15 y -55‰ (Whiticar 1999). Las variaciones isotópicas del metano termogénico dependen de las condiciones térmicas, el estado de madurez de la materia orgánica y también de las moléculas precursoras que se habrían generado por fotosíntesis y por lo tanto ya estaban empobrecidas en ^{13}C (Whiticar 1999). La formación de metano abiogénico y termogénico está acompañada por la formación a su vez de compuestos orgánicos con dos o más átomos de carbono. Estos compuestos, en condiciones termogénicas, muestran un enriquecimiento progresivo en ^{13}C con el aumento del número de átomos de carbono, mientras que en condiciones abiogénicas estas moléculas no siguen esta tendencia (Lollar et al. 2002).

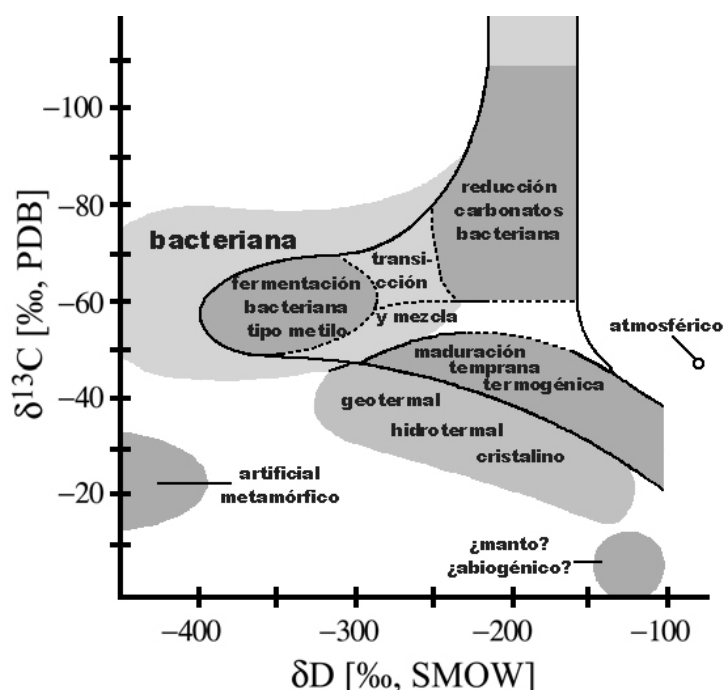


Figura I.3. Diagrama $\delta^{13}\text{C}$ - δD para fuentes del metano (modificado de Whiticar 1999).

El origen microbiano del metano se origina por la degradación anaeróbica de la materia orgánica con mediación de arqueas metanogénicas en niveles redox < 200 mV (Madigan y Martinko 2005). Este proceso se denomina metanogénesis y se clasifica en función de los precursores de carbono: hidrogenotrófica, acetotrófica y metilotrófica (Whiticar 1999 y referencias en su interior). Además, la metanogénesis está asociada con un significativo efecto isotópico cinético (KIE acrónimo de *Kinetic Isotope Effect*) lo que se traduce en un empobrecimiento en ^{13}C del metano producido con respecto al precursor residual (Whiticar 1999). El KIE disminuye con el aumento del número de átomos de carbono de los reactivos, es decir, los valores más bajos de $\delta^{13}\text{C}$ se obtienen a partir de los precursores más simples (Whiticar 1999). Dependiendo de las condiciones ambientales otros metabolismos microbianos compiten con la metanogénesis por el mismo sustrato. En ambientes marinos, la respiración aeróbica es el proceso predominante en la parte superior de los sedimentos, seguido por la reducción de nitratos, hierro y manganeso. Por debajo de estas capas de sedimentos el proceso predominante es la reducción de sulfatos, aunque una vez que se agota el sulfato la metanogénesis se convierte en el proceso dominante (Whiticar 1999), en concreto la hidrogenotrofia (reducción de carbonatos) prevalece frente a los otros tipos de metanogénesis debido al consumo, por parte de las bacterias sulfato reductoras (SRB

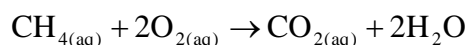
acrónimo de *Sulphate Reducing Bacteria*), de los sustratos lábiles de carbono, por ejemplo los acetatos. En ambientes de agua dulce la metanogénesis se produce cuando se agota el oxígeno ya que las concentraciones de sulfatos son muy bajas, siendo la acetotrofia el principal proceso que genera metano.

Los diferentes orígenes del metano observados en la Tierra están produciendo discusiones científicas sobre la naturaleza del mismo en otros cuerpos del Sistema Solar, proponiéndose el uso del metano como gas biomarcador para la vida extraterrestre ([Schindler y Kasting 2000](#)). La creencia general es que el metano presente en Júpiter, Saturno, Urano, Neptuno e incluso Titán, tiene un origen abiogénico, aunque existe controversia acerca del origen del metano encontrado en la atmósfera de Marte por la sonda espacial de la ESA *Mars Express* ([Formisano et al. 2004](#); [Krashnopolsky et al. 2004](#)). Estos últimos autores proponen la posibilidad de un origen microbiano basándose en la vida media del metano en la atmósfera de Marte (menos de 400 años) y en el supuesto cese de la actividad tectónica en Marte hace 10 millones de años.

1.2.2.2 Consumo de metano: oxidación anaeróbica de metano

En la Tierra el metano se consume por vías microbianas y químicas. Estas últimas incluyen la combustión del metano con oxígeno, aunque es más importante su consumo por reacción con radicales hidroxilo en la troposfera y la estratosfera. Estos radicales se forman como resultado de la degradación fotoquímica del ozono y una reacción posterior con agua antes de que reaccionen con el metano ([Levy 1971](#); [Lelieveld et al. 1998](#)).

En la biosfera, bacterias y arqueas median en el consumo biológico del metano (metanotrofia) bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas respectivamente. La reacción metanotrófica aeróbica puede expresarse mediante la siguiente reacción ([Hinrichs et al. 1999](#)):



Los organismos implicados en la metanotrofia aeróbica se encuentran en las subdivisiones α , β y γ de las *Proteobacterias* y han sido descritos como células vivas libres en diversos ambientes terrestres, lacustres y marinos ([Hanson y Hanson 1996](#)) y también como simbiontes intracelulares en invertebrados ([Le-Mer y Roger 2001](#)).

Las primeras evidencias de la oxidación anaeróbica del metano (AOM acrónimo de *Anaerobic Oxidation of Methane*) se obtuvieron en sedimentos marinos anóxicos ricos en materia orgánica: [Martens y Berner \(1974\)](#) detectaron que el metano no se acumulaba en los sedimentos antes de que se consumiera el sulfato ([figura I.4](#)), por lo que propusieron que el metano se oxidaba con el sulfato como aceptor de electrones:



La necesidad del sulfato como aceptor de electrones limita la AOM a ambientes marinos y algunos lacustres ricos en sulfatos. Después de varios intentos fallidos, se consiguió identificar a dos linajes distintos de arqueas que median en la AOM en consorcio con bacterias reductoras de sulfatos ([Hinrichs et al. 1999](#); [Boetius et al. 2000](#); [Orphan et al. 2001, 2002](#); [Michaelis et al. 2002](#); [Knittel et al. 2003](#); [Knittel et al. 2005](#); [Orcutt et al. 2005](#)). Estos consorcios de bacterias y arqueas fueron visualizados por primera vez mediante hibridación por fluorescencia en sedimentos de hidratos de gas del *Hydrate Ridge* en Oregón ([Boetius et al. 2000](#), [figura I.4](#)). El funcionamiento bioquímico de la AOM no se ha aclarado todavía, pero las continuas evidencias sugieren que el proceso es una inversión de la metanogénesis ([Hoehler et al. 1994](#); [Valentine y Reeburgh 2000](#); [Krüger et al. 2003](#); [Hallam et al. 2004](#)). El papel de las SRB en la oxidación anaeróbica del metano es, probablemente, la eliminación de un intermediario desconocido hasta la fecha vía reducción de sulfato, manteniendo las condiciones termodinámicas favorables para la AOM de acuerdo con la reacción anterior ([Nauhaus et al. 2002](#); [Treude et al. 2003](#); [Nauhaus et al. 2005](#)).

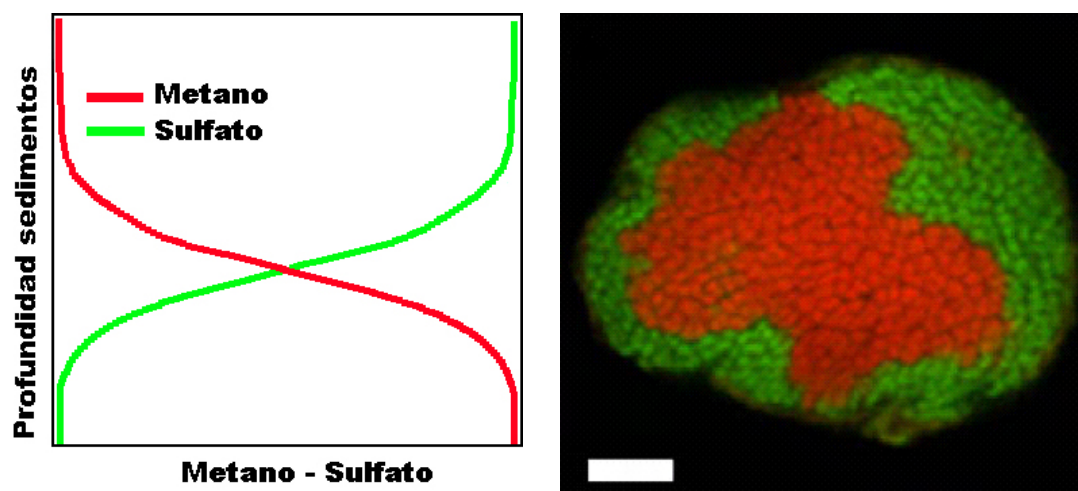


Figura I.4. A la izquierda se representan los perfiles de metano y sulfato en sedimentos marinos anóxicos (Martens y Berner 1974). A la derecha, consorcio microbiano de arqueas que oxidan al metano (grupo ANME II, teñidas de rojo, cuyo nombre procede de las siglas *anaerobic methane*) y bacterias sulfato reductoras (Seep SRB 1, teñidas de verde, nombre de la asociación de bacterias *Desulfosarcina/Desulfococcus*) a partir de Boetius et al. (2000).

1.2.2.3 Ciclo del metano

Es complejo realizar un balance global entre la producción y el consumo del metano debido, principalmente, a las dimensiones espaciales y la dificultad para explorar determinados ambientes, como las regiones polares y los océanos. Aún así, se han realizado varias tentativas (Reeburgh 1996; Lelieveld et al. 1998; Judd et al. 2002).

El mayor sumidero de metano atmosférico es la propia atmósfera, donde el metano es oxidado por radicales hidroxilo, aunque existe una gran variedad de lugares donde se consume metano (tabla I.2). Por otro lado, la mayor parte de la producción actual de metano tiene un origen biogénico (termogénico y microbiano) mientras que el metano abiogénico tiene poca importancia en el ciclo global del metano (Whiticar 1999; Lollar et al. 2002), aunque recientes hallazgos de emisiones hidrotermales que expulsan metano abiogénico sugieren una posible subestimación de este origen (Früh-Green et al. 2003; Kelley et al. 2005).

Tabla I.2. Balance global de la producción y consumo de metano en teragramos (10^{12} gramos) o millones de toneladas \times año⁻¹ (datos de Reeburgh 1996).

| Fuente/Sumidero | Producción global | Consumo global | Emisión neta |
|-------------------------------|-------------------|----------------|--------------|
| Animales | 80 | 0 | 80 |
| Producción de arroz | 577 | 477 | 100 |
| Quema de biomasa | 55 | 0 | 55 |
| Basureros | 62 | 22 | 40 |
| Producción de carbón | 35 | 0 | 35 |
| Producción de gas | 58 | 18 | 40 |
| Pantanos | 142 | 27 | 115 |
| Termitas | 44 | 24 | 20 |
| Hidratos de gas | 10 | 5 | 5 |
| Océanos y aguas dulces | 85 | 75 | 10 |
| Consumo en los suelos | 0 | 10 | -10 |
| Oxidación fotoquímica | 0 | 450 | -450 |

Es sorprendente comprobar que las mayores emisiones actuales de metano a la atmósfera tienen un origen antropogénico:

- La producción de metano como proceso final de la fermentación se produce a partir de grandes cantidades de materia orgánica acumulada en sistemas acuosos: campos de arroz inundados, grandes basureros, y acumulaciones de estiércol y aguas residuales, aunque parte de dicho metano también es consumido en estos lugares mediante oxidación aeróbica del mismo.
- El metano se forma también a partir de la fermentación de materia orgánica en los intestinos de los rumiantes que contienen una variada comunidad microbiana que descompone el alimento consumido por estos animales. Posteriormente, dicho metano es emitido a la atmósfera directamente a través del esófago sin ningún proceso de oxidación posterior.
- Otros procesos que generan metano por la acción del hombre incluyen la quema de biomasa debido a una combustión incompleta de la misma o el tratamiento del carbón, gas y petróleo para producir combustibles. Hay que recordar que la presencia del metano en las minas de carbón (grisú o gas de las minas) es muy común, provocando numerosas explosiones y muertes en la historia de la minería.

El 60% de las emisiones de metano a la atmósfera se produce en ambientes naturales, tanto marinos como terrestres. En ambientes terrestres el metano se libera mediante escapes que se producen en reservorios de petróleo y gas, por ejemplo, los volcanes de fango (ver apartado I.2.4), aunque la mayor parte de las emisiones se produce en lugares terrestres inundados como la tundra, pantanos, páramos, marismas, ciénagas y llanuras aluviales (el metano es conocido como gas de los pantanos). En estos lugares la metanogénesis se debe a la fermentación, como ocurre en los arrozales. También es importante la producción de metano por parte de las termitas, con un proceso similar al que tiene lugar en el aparato digestivo de los rumiantes.

En ambientes marinos, el metano se encuentra, principalmente, en forma de hidratos de gas, constituyendo la mayor acumulación del mismo en la Tierra (Kvenvolden 1988), aunque su contribución a las emisiones de metano a la atmósfera es relativamente pequeña (figura I.5), ya que más del 80% es consumido mediante oxidación anaeróbica (Reeburgh 1996; Hinrichs y Boetius 2002). Por este motivo, se puede decir que la oxidación anaeróbica constituye el principal proceso de consumo del metano.

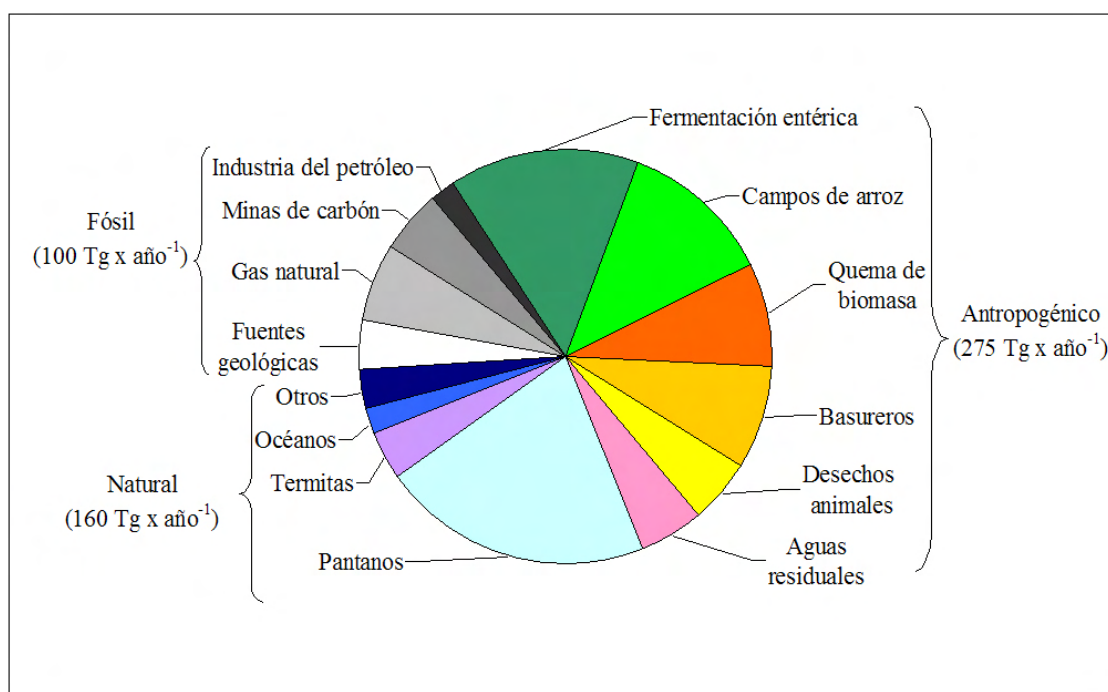
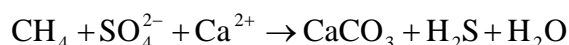


Figura I.5. Fuentes de metano (datos de Judd et al. 2002) en teragramos (10^{12} gramos) o millones de toneladas \times año⁻¹ y agrupadas por el origen (antropogénico, natural o fósil).

I.2.3 Carbonatos asociados a emisiones frías de metano

En los lugares donde se producen emisiones frías de metano, la reducción bacteriana de sulfatos (SRB), que tiene lugar de manera sintrófica junto con la oxidación anaeróbica del metano (AOM), favorece la precipitación de carbonatos mediante un incremento localizado de la alcalinidad (Ritger et al. 1987; Paull et al. 1992; Vasconcelos et al. 1995; Von-Rad et al. 1996; Vasconcelos y McKenzie 1997; Castanier et al. 1999; Thiel et al. 1999; Wright 1999; Warthmann et al. 2000), es decir, la AOM sirve como fuente de carbono inorgánico para la formación de carbonatos en forma de cementos, concreciones, costras y otras construcciones como chimeneas y quimiohermos (Michaelis et al. 2002; Díaz-del-Río et al. 2003; Merinero 2005; Merinero et al. 2008a; Reitner et al. 2005). La reacción que representa la formación de carbonatos durante la oxidación anaeróbica del metano y la reducción bacteriana de sulfatos puede describirse como (Ritger et al. 1987):



Sin embargo, hasta el año 2002 no se ha podido demostrar, de manera directa, que el consorcio de microorganismos que llevan a cabo la AOM induce la precipitación de carbonatos en ambientes de emisión de metano, en concreto en el Mar Negro (Michaelis et al. 2002; Reitner et al. 2005). Además, la oxidación del metano en condiciones aeróbicas produce un incremento de la acidez y, por lo tanto, la disolución de los carbonatos, lo que reduce la precipitación de los mismos a la zona anaeróbica. La producción de sulfuro de hidrógeno que tiene lugar junto con la precipitación de carbonatos permite la precipitación de sulfuros (ver apartado I.2.3.3.1).

I.2.3.1 Morfologías

Se pueden distinguir dos tipos de carbonatos autigénicos asociados a emisiones frías de fluidos ricos en metano y otros hidrocarburos (Peckmann et al. 2001):

- Los que se forman por debajo de la interfaz agua-sedimento. Suelen presentar formas aplanadas, más anchas que largas, como placas, costras, concreciones e incluso edificios de varios metros de anchura con forma tabular (plataformas). Están asociados a regímenes de emisión de metano difusos.
- Los que se forman por encima del sedimento libremente en la columna de agua, con importantes emisiones de metano. Presentan formas alargadas, más largas

que anchas, como chimeneas, pináculos o montículos, y que llegan a formar estructuras o quimiohermos.

Chimeneas. Carbonatos autigénicos que forman una pared alrededor de un orificio central por donde se produce la emisión de metano y otros gases. Sus tamaños oscilan desde unos pocos centímetros a varios metros de longitud y presentan morfologías cilíndricas o cónicas, pero con muchas variaciones (Díaz-del-Río et al. 2003; Merinero et al. 2008a). Los lugares donde se han reconocido chimeneas asociadas a emisiones frías de metano se han resaltado en el mapa de la figura I.1. Las mayores concentraciones conocidas se sitúan en el Golfo de Cádiz (Díaz-del-Río et al. 2003; Merinero 2005), aunque también son abundantes en el Mar Negro (Peckmann et al. 2001; Michaelis et al. 2002) y en la Bahía *Monterrey*, en el Océano Pacífico (Stakes et al. 1999).

Quimiohermos. El término fue introducido para distinguir los carbonatos que precipitan a partir de la actividad de microorganismos quimiosintéticos de los biohermos o litohermos. Aharon (1994) los definió como una construcción de carbonatos autigénicos abióticos que cementan en su interior sedimento y restos de esqueletos calcáreos de fauna quimiosintética con una composición isotópica de carbono anormalmente baja. En la actualidad este término se utiliza para describir carbonatos asociados a emisiones de metano con morfologías positivas (semejantes a arrecifes y/o chimeneas) y que destacan dentro del fondo marino (Aharon et al. 1997; Bohrmann et al. 1998; 2002; Greinert et al. 2001; Hübscher y Kukowski 2003; Han et al. 2004; Teichert et al. 2005; Merinero et al. 2008a). Pueden llegar a alcanzar varias decenas de metros de altura (hasta 90 m en *Hydrate Ridge*, Carson y Westbrook 1995; Sample y Reid 1998).

1.2.3.2 Mineralogía

Las mineralogías más comunes de los carbonatos autigénicos asociados a emisiones frías de metano son calcita rica en magnesio, aragonito y dolomita, aunque también se han descrito otras como calcita con bajo contenido en magnesio, dolomita rica en hierro, ankerita y siderita.

La composición mineralógica de los mismos va a depender de muchas variables, entre ellas la velocidad de emisión de metano y de reducción de sulfatos: altas velocidades provocan el consumo casi total del sulfato, que es un inhibidor para la

precipitación de la dolomita ([Baker y Kastner 1981](#)). Además, el sulfato en los océanos se encuentra en forma de pares sulfato-magnesio y su consumo provoca una mayor disponibilidad de magnesio que se incorpora a los carbonatos ([Vasconcelos y McKenzie 1997](#); [Warthmann et al. 2000](#)).

La formación de dolomita se ve favorecida por pH altos y bajas concentraciones de fosfatos y sulfatos ([Mazullo 2000](#)), y por lo tanto, por altas velocidades en el proceso de reducción de sulfatos. Por otro lado, temperaturas altas también favorecen la precipitación de dolomita ([Mazullo 2000](#)). Además, dolomita, ankerita y kutnahorita forman una solución sólida $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ ([Reeder y Dollase 1989](#)). Las diferencias en la concentración de Mg, Fe y Mn provocan la precipitación de una u otra fase.

La precipitación de calcita rica en magnesio tiene lugar en ambientes ricos en fosfatos que provienen, a su vez, de la descomposición de materia orgánica y con bajas concentraciones de sulfatos ([Walter 1986](#)). Al igual que ocurre con la dolomita, se forma calcita rica en magnesio con altas velocidades de reducción de sulfatos, aunque pequeñas diferencias en la temperatura o en la concentración de fosfatos pueden provocar que precipite una u otra fase.

Finalmente, la formación de aragonito, a diferencia de dolomita y calcita rica en magnesio, se ve favorecida por altas concentraciones de sulfatos y estroncio junto con bajas concentraciones de fosfatos ([Walter 1986](#); [Burton y Walter 1990](#)), es decir, baja descomposición de materia orgánica. Velocidades bajas o considerablemente altas de emisión de metano pueden favorecer la formación de aragonito al no producirse un empobrecimiento en sulfatos ([Hovland et al. 1987](#); [Terzi et al. 1994](#)). La precipitación de aragonito tiene lugar en ambientes óxicos o en zonas anóxicas cercanas al fondo marino ligeramente reductoras. Pequeñas variaciones en las concentraciones de fosfatos pueden provocar la oscilación en la precipitación de calcita o aragonito.

1.2.3.3 Reconocimiento de carbonatos asociados a emisiones de metano

Los carbonatos que se forman a partir de emisiones ricas en metano desarrollan rasgos característicos como resultado de los procesos biogeoquímicos asociados ya descritos, y que se pueden usar como diagnósticos en carbonatos modernos y antiguos. Estos rasgos incluyen fábricas de carbonatos, composiciones geoquímicas de isótopos estables y patrones de biomarcadores.

1.2.3.3.1 Fábricas de carbonatos de metano

Los carbonatos microcristalinos son los más abundantes en los depósitos asociados a emisiones de metano y suelen formar la matriz de los mismos (Peckmann y Thiel 2004) englobando a otros minerales autigénicos (pirita principalmente y también barita, sílice amorfa y apatito), restos de fauna quimiosintética (gusanos en forma de tubo, bivalvos, filamentos de microorganismos, etc.), componentes de los sedimentos adyacentes como restos de esqueletos y conchas de organismos marinos (foraminíferos, espículas de esponjas, cocolitos, moluscos, equinodermos, ostrácodos, radiolarios, etc.), pellets fecales y pelloides, y granos minerales de distinta naturaleza (minerales siliciclásticos, óxidos de hierro y titanio, etc.). Las texturas más comunes de estos carbonatos son las laminaciones y costras, mientras que las fábricas más abundantes son los coágulos y pellets, los nódulos subesféricos con desarrollo de capas concéntricas y las envueltas de pirita formadas alrededor de carbonatos disueltos o corroídos. Cuando estos carbonatos están asociados a hidratos de gas pueden presentar morfologías internas porosas características e incluso desarrollar una intensa brechificación como resultado de la expulsión de gases. Finalmente, en el interior de los carbonatos pueden quedar incluidas algunas estructuras fósiles de microorganismos como el caso de las alfombras (*mats*) y las películas biológicas (*biofilm*) microbianas.

Coágulos y nódulos de carbonatos

Aunque la mayoría de los carbonatos microcristalinos presenta una textura bastante homogénea, es muy común que desarrollen microfábricas de coágulos o *clotted* (Roberts y Aharon 1994; Peckmann et al. 1999a, 2001, 2002; Naehr et al. 2000; Campbell et al. 2002), formadas por agregación de pequeños grumos de carbonatos con contorno y tamaño muy irregular y textura interna borrosa. El espacio entre los mismos puede estar relleno por carbonato microcristalino, cemento esparítico o estar hueco, y el tamaño de los grumos oscila entre 100 y 300 μm (Peckmann et al. 2002). Estas

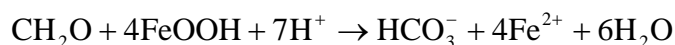
microfábricas parecen ser el reflejo de variaciones a pequeña escala que se producen en el ambiente químico durante la precipitación, producto del metabolismo microbiano, de los carbonatos asociados a emisiones de metano ([Peckmann y Thiel 2004](#)).

También son comunes las microfábricas compuestas por pellets fecales y peloides. Las pellets fecales se atribuyen a la fauna quimiosintética presente en lugares con emisiones frías de metano. Presentan tamaños (20-100 μm), textura interna y morfologías (esféricas y ovaladas) uniformes. Los peloides presentan morfologías esféricas y/o elípticas, con un tamaño mayor que los pellets (hasta 3 mm) y no presentan uniformidad en sus formas y tamaños. Pueden incluir otros componentes en su interior ([Roberts y Aharon 1994](#); [Naehr et al. 2000](#); [Teichert et al. 2005](#)). Las microfábricas de peloides se diferencian de los coágulos en que las primeras presentan una morfología esférica-elíptica bien definida con contorno regular a diferencia de los coágulos que muestran un contorno más difuso y morfologías irregulares, aunque se les atribuyen procesos de formación similares ([Peckmann et al. 2002](#)).

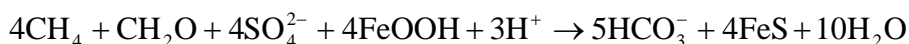
Otro rasgo de los carbonatos asociados a emisiones de metano es el desarrollo de nódulos. Presentan morfologías esféricas, están compuestos por carbonato microcristalino y tienen un tamaño de grano más pequeño que la matriz que les rodea ([Peckmann et al. 1999b, 2003](#); [Peckmann y Thiel 2004](#)). Pueden mostrar zonación en cuanto al contenido en Fe, con desarrollo de capas concéntricas y diferentes cantidades de sulfuros de hierro en su interior. Se piensa que estos nódulos se forman de manera análoga a las concreciones de carbonatos, a las cuales se asemejan ([Peckmann et al. 2003](#)). Es ampliamente aceptado que las concreciones son el resultado de la actividad microbiana ([Coleman 1993](#); [Raiswell y Fisher 2000](#)) y sus distintas fases de carbonatos registran los procesos biogeoquímicos implicados en su génesis ([Kiriakoulakis et al. 2000](#)).

Sulfuros de hierro y envueltas de pirita

La estrecha asociación entre sulfuros de hierro, en concreto pirita, y carbonatos en este tipo de depósitos se debe a varios procesos que tienen lugar en los ambientes de emisiones de metano. Por un lado, la transformación de monosulfuros de hierro a pirita que favorece la precipitación de carbonatos (Coleman y Raiswell 1995). Por otro lado, la reducción de hierro y de sulfatos, que tiene lugar de manera simultánea a la oxidación anaeróbica del metano (AOM), produce un incremento de alcalinidad tanto por el consumo de protones como por la producción de iones bicarbonato. La reducción de hierro puede representarse mediante la siguiente reacción, en la cual se produce consumo de protones (Coleman y Raiswell 1995):



Mientras que la formación de carbonatos asociada a la reducción de hierro estaría representada por la reacción (Peckmann et al. 2003):

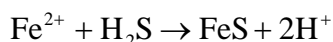


Aunque la AOM y la reducción de sulfatos por sí solas pueden provocar la precipitación de carbonatos, la primera se ve favorecida cuando se produce también reducción de hierro en las proximidades, es más, la energía libre producida por la oxidación del metano cuando tiene lugar junto con la reducción de hierro puede ser mayor que cuando lo hace junto a la reducción de sulfatos (Valentine 2002). También conviene señalar que algunas bacterias reductoras de sulfatos son capaces de realizar la reducción de hierro en sedimentos palustres usando hidrógeno como sustrato (Coleman et al. 1993).

La textura framboidal es la más común en los sulfuros de hierro que precipitan de manera conjunta a los carbonatos autigénicos asociados a emisiones de metano (Orpin 1997; Stakes et al. 1999; Peckmann et al. 2001; Han et al. 2004; Mazzini et al. 2004; 2006; Kocherla et al. 2006; Merinero et al. 2005a, 2006b, 2008a; Gonzalez et al. 2006a, 2006b). El estudio de este tipo de textura se realiza en detalle en el capítulo segundo.

La presencia de sulfuros de hierro también puede producirse en forma de envueltas de pirita (*pyrite rims*) asociadas a superficies de corrosión, como es el caso de superficies de carbonatos corroídas encostradas con pirita y agregados nodulares de

carbonato recubiertos de pirita (Campbell et al. 2002; Peckmann et al. 2003; Gonzalez et al. 2006a, 2006b; Merinero et al. 2006c). La precipitación de pirita es posterior a la corrosión, aunque puede existir una relación entre fluidos ricos en sulfuros que inducen la formación de sulfuro de hierro y la disolución del carbonato (Coleman y Raiswell 1995). En este caso, la formación de sulfuro de hierro puede deberse a un incremento de la acidez durante la migración de Fe^{2+} y H_2S al lugar de reacción (Peckmann y Thiel 2004):



En resumen, la formación de sulfuros de hierro puede tener lugar tanto por precipitación como por disolución de carbonatos en lugares donde se producen emisiones frías de metano.

Estructuras microbianas fósiles

Las alfombras y películas microbianas son comunidades de microorganismos que colonizan las superficies de los carbonatos y que pueden llegar a quedar incluidas en el interior de los mismos. La presencia de estas estructuras en carbonatos autigénicos se ha interpretado como una prueba de la implicación de los microorganismos en su formación (Peckmann et al. 1999b). Las películas microbianas o *biofilms* están formadas por microorganismos y sus productos extracelulares y, a diferencia de las alfombras, están unidas a sustratos duros por lo que son más abundantes en carbonatos asociados a emisiones de metano. Los *biofilms* fósiles consisten en agregados ricos en materia orgánica que forman laminaciones y suelen tapizar y/o rellenar otras fábricas como concreciones, cavidades, agregados de cristales de esparita, etc. Se han descrito *biofilms* tanto en carbonatos precipitados en laboratorio a partir de la actividad de bacterias sulfato reductoras (Buczynski y Chafetz 1991; Warthmann et al. 2000) como en carbonatos modernos (Mazzini et al. 2004; 2006; Reitner et al. 2005) y antiguos (Peckmann et al. 1999b; Barbieri y Cavalazzi 2005).

Carbonatos asociados a hidratos de gas

Algunos agregados formados por hidratos de gas y sedimentos muestran una textura globular que es heredada por los carbonatos formados a partir de la desestabilización de los hidratos de gas, presentando cavidades globulares parcialmente rellenas por gas. También es común que se observen intercalaciones de capas

centimétricas de distintas fases de carbonatos en sedimentos asociados a hidratos de gas (Bohrmann et al. 1998).

Brechificación

Algunos carbonatos asociados a emisiones de metano están intensamente fracturados (Beauchamp y Savard 1992; Kelly et al. 1995; Peckmann et al. 1999b). Esto puede deberse a un aumento de la presión debido a la acumulación de metano por debajo de las costras de carbonatos con la posterior liberación de dichos gases (Hovland et al. 1987). La formación y desestabilización de hidratos de gas también pueden causar la rotura a pequeña escala de las costras de carbonatos (MacDonald et al. 2003; Bohrmann et al. 1998).

I.2.3.3.2 Isótopos estables de carbono y oxígeno en carbonatos de metano

Como se vio en el apartado I.2.2.1, el metano de origen microbiano está muy empobrecimiento en ^{13}C y presenta valores de $\delta^{13}\text{C}$ que varían entre -50‰ y -110‰ (Whiticar et al. 1986; Whiticar 1999), mientras que el metano termogénico tiene valores entre -30‰ y -50‰ (Sackett 1978) y los valores para el petróleo varían entre -25‰ y 35‰ (Roberts y Aharon 1994).

Los carbonatos asociados a emisiones de metano se caracterizan por presentar valores bajos de $\delta^{13}\text{C}$, aunque significativamente mayores que los del metano que sirve como fuente de carbono, lo que indica que en la formación de los mismos se produce aporte de carbono de otras fuentes. Por lo tanto, no es posible determinar de forma precisa el origen del carbono a partir de datos basados exclusivamente en los valores de $\delta^{13}\text{C}$. Sin embargo, se acepta de forma general que valores muy bajos de $\delta^{13}\text{C}$ indican una fuente de carbono a partir de metano microbiano (por ejemplo, -58‰, Terzi et al. 1994; -62‰, Shibasaki y Majima 1997; -69‰ Campbell et al. 2002).

Los carbonatos modernos asociados a emisiones de metano presentan enriquecimiento en ^{18}O (Campbell et al. 2002), aunque este dato no puede hacerse extensivo a carbonatos antiguos ya que presentan otros patrones. Los hidratos de gas presentan un enriquecimiento considerable en ^{18}O , por lo tanto valores muy altos en $\delta^{18}\text{O}$ en carbonatos suelen indicar un origen a partir de la desestabilización de clatratos (Bohrmann et al. 1998; Aloisi et al. 2000).

I.2.3.3.3 Biomarcadores. Patrones de lípidos en carbonatos de metano

Se han realizado numerosos trabajos de investigación en ambientes modernos y que contienen información sobre los compuestos orgánicos asociados a emisiones de metano (Hinrichs y Boetius 2002; Pancost y Sinninghe-Damsté 2003; Peckmann y Thiel 2004). La gran variedad de patrones de lípidos observada indica una considerable diversidad taxonómica de los microorganismos implicados en la oxidación del metano. Peckmann y Thiel (2004) establecen cinco categorías de acuerdo con su estructura química y su supuesta fuente biológica:

1. Lípidos procedentes de arqueas basados en isoprenos, incluyendo hidrocarburos isoprenoides irregulares, arqueoles e hidroxiarqueoles, fitanoles y ácidos fitánicos y uniones entre tetraedros de gliceroles y dímeros de fitanos.
2. Lípidos basados en acetatos sin cadenas de isoprenoides. Se piensa que estos compuestos proceden de bacterias, en concreto de bacterias sulfato reductoras. Forman estructuras con varios enlaces entre ésteres unidos a C₁₄ (cadenas de hidrocarburos de 14 carbonos) y ácidos grasos de C₁₈.
3. Hopanoides (diplopteroles y diploptenos C₃₀) y otros compuestos homólogos. Estos lípidos pueden provenir de bacterias distintas a las reductoras de sulfatos incluyendo metanótrofas aeróbicas.
4. Compuestos sin una procedencia clara como el n-tricosano.
5. Componentes alóctonos, por ejemplo alcanos de alto peso molecular y ácidos carboxílicos derivados de plantas terrestres y esteroides derivados del fitoplancton.

En lugares ricos en metano todos estos compuestos, excepto los alóctonos, muestran empobrecimientos extremos en ¹³C (valores de $\delta^{13}\text{C}$ de hasta -130‰ Elvert et al. 2000) en contraste con los valores normalmente observados en lípidos marinos que se sitúan en alrededor de -25‰. Estos empobrecimientos son señales del consumo anabólico de carbono procedente de metano por parte de los consorcios de microorganismos implicados en los procesos de oxidación anaeróbica (Peckmann y Thiel 2004).

I.2.4 Volcanes de fango

Los volcanes de fango son estructuras en forma de cono que se forman sobre el fondo marino y que constituyen una importante vía de escape para el metano y otros hidrocarburos (Milkov 2000; Kopf et al. 2001; Dimitrov 2002; 2003; Judd et al. 2002; Kopf 2002). El volcanismo de fango se forma por diferentes procesos geológicos como la sobrecarga tectónica, el rápido enterramiento de sedimentos, el derrumbamiento de taludes o la emisión de fluidos a partir de la deshidratación mineral. Estos procesos pueden provocar una presión intersticial de fluidos anormalmente alta y la consiguiente extrusión de fango y fluidos, a través de un conducto central, al fondo marino que suele estar acompañada de la expulsión de metano y otros hidrocarburos gaseosos (Milkov 2000; Kopf 2002; Charlou et al. 2003; Somoza et al. 2003; Niemann et al. 2006).

Su forma es muy variada: desde estructuras cónicas perfectamente definidas a morfologías amorfas; mientras que su tamaño oscila entre unos pocos metros y varios kilómetros de diámetro (Dimitrov 2003). Las estimaciones en cuanto a número de volcanes de fango en los fondos marinos varían entre 800 y 100 000, y se conocen unos 900 en ambientes terrestres (Milkov 2000; Dimitrov 2002, 2003; Milkov et al. 2003), que contribuyen en la expulsión de unos 30 millones de toneladas anuales de metano a la atmósfera (Dimitrov 2003; Milkov et al. 2003) lo que nos da una idea de la importancia del volcanismo de fango en el ciclo global del metano.

Las erupciones de los volcanes de fango pueden ser violentas en intervalos regulares o irregulares, o puede ser que las emisiones sean continuas. Según estos parámetros podemos distinguir tres tipos de volcanes de fango (Dimitrov 2003 y referencias en su interior):

1. **Tipo Lokbatan.** Debe su nombre al volcán de fango *Lokbatan* situado en Azerbaiján. Se caracterizan por tener violentas erupciones junto con largos periodos de reposo.
2. **Tipo Chikishlyar.** Caracterizados por presentar emisiones débiles y continuas de gas, agua y fango.
3. **Tipo Shugin.** Es un tipo transicional entre los anteriores, caracterizado por largos periodos de débil actividad interrumpidos por eventos eruptivos más violentos. Dimitrov (2003) sugiere que este tipo de volcanes son los más comunes.

II Textura framboidal en sulfuros de hierro y otros minerales

II.1 Definición, mineralogía y ambientes de formación de morfologías framboidales

El término framboide proviene del francés *framboise* (frambuesa) y fue usado por primera vez por [Rust \(1935\)](#) para referirse a agregados subesféricos de pequeños cristallitos de pirita en depósitos de yacimientos minerales tipo *Mississippi Valley*. Su estudio ha ocupado a muchos científicos durante gran parte del siglo XX (por ejemplo [Schneiderhöhn 1923](#); [Love y Amstutz 1966](#); [Kalliokoski 1974](#); [Ramdohr 1980](#); [Schallreuter 1984](#); [Wilkin y Barnes 1997](#)) y los primeros años del siglo XXI ([Merinero 2005](#), [Merinero et al 2005a](#), [2006b](#), [2008a](#); [Ohfuji y Rickard 2005](#); [González et al. 2006a](#), [2006b](#)).

Se ha publicado una gran cantidad de literatura sobre los framboides con especial interés a su posible relación con procesos biológicos. Durante un tiempo se llegó a considerar que se trataba de microorganismos fosilizados ([Schneiderhöhn 1923](#); [Love 1957](#); [1962](#)), e incluso, colonias de bacterias. [Berner \(1969\)](#) y [Farrand \(1970\)](#) fueron los primeros en demostrar, de manera experimental, que la actividad bacteriana no es un prerrequisito necesario para la formación de framboides, empezando a considerarse como un término textural, y no genético, para describir agregados de microcristales.

Las definiciones de framboides más modernas se desarrollan a partir de los tres principales atributos de los mismos ([Ohfuji y Rickard 2005](#)):

1. **Morfología externa:** agregados microscópicos esféricos o subesféricos, usualmente con diámetros entre 1 y 20 μm , siendo raros los framboides de tamaño superior a 50 μm ([Wilkin et al. 1996](#)).
2. **Estructura interna:** constituidos por un empaquetado hexagonal o cúbico compacto de 10^3 a 10^6 microcristales, es decir, el interior no es homogéneo. Además, la estructura interna puede presentar un determinado orden o puede estar totalmente desordenada (microcristales dispuestos totalmente al azar).

3. **Uniformidad de tamaños y morfologías:** todos los microcristales tienen el mismo tamaño (entre 0,1 y 20 μm , aunque usualmente no tienen más de 2 μm de diámetro) y presentan el mismo hábito (normalmente euhedral, octaédrico, piritoédrico, o, menos común, cúbico o esferoidal).

Por lo tanto, se puede definir framboide como un agregado microscópico esférico o subesférico de microcristales del mismo tamaño y morfología. Esta definición puede extenderse para incluir otras morfologías externas, como por ejemplo agregados irregulares no esféricos, con formas elípticas o poligonales.

II.1.1 Mineralogía de framboides

La textura framboidal se asocia habitualmente con la pirita y otros sulfuros de hierro, pero también ha sido observada en otros minerales, como óxidos, hidróxidos y carbonatos.

Como se verá en apartados posteriores, la greigita y la mackinawita son monosulfuros de hierro relacionados con la formación de pirita, y en algunas ocasiones pueden ser precursores de la misma. Las propiedades ferrimagnéticas de estos minerales se han propuesto para explicar la formación de framboides. Existen muchas referencias de greigita y mackinawita framboidal (Nuhfer y Pavlovic 1979; Bonev et al. 1989; Ariztegui y Dobson 1996; Wilkin y Barnes 1997; Rowan y Roberts 2006), además de coexistencia de greigita y pirita con morfologías framboidales (Roberts y Turner 1993; Jiang et al. 2001; Roberts y Weaber 2005; Roberts et al. 2005; Ortega et al. 2006). También se ha obtenido greigita y mackinawita framboidal de manera experimental (Sweeney y Kaplan 1973; Wilkin y Barnes 1996; Wang y Morse 1996; Morse y Wang 1997; Butler y Rickard 2000). Es posible la formación de marcasita framboidal, probablemente a pH muy bajo (Ixer y Vaughan 1993; Youngson 1995; Falconer et al. 2006).

Se han descrito framboides de sulfuros de cobre en sedimentos de yacimientos minerales (Alyanak y Vogel 1974; Sawłowicz 1990) aunque algunos de ellos pueden ser pseudomorfos de framboides de pirita (Sawłowicz 1992; Oszczepalski 1999). Los framboides de sulfuros de zinc son más raros, pero existen varios trabajos que describen formas parecidas a framboides (Lebedev 1967; Degens et al. 1972; Luther et al. 1980; Gammons y Frandsen 2001).

Especialmente interesantes son las referencias sobre magnetita framboidal y otras formas esféricas similares, ya que existen descripciones en materiales terrestres, sobre todo en carbonatos, (Bethke y Marshak 1990; Suk et al. 1990a; Evans y Elmore 2006) y en meteoritos y polvo cósmico (Kerridge 1970; Jedwab 1971; Zolensky et al. 1996; 2002; Hua y Buseck 1998; Boctor et al. 2003; Abreu y Brearley 2005; Gounelle et al. 2005). El principal origen propuesto para la magnetita framboidal es la oxidación de framboides de pirita (Lu et al. 1990; Suk et al. 1990a, 1990b; 1991; Saffer y McCabe 1992; Housen et al. 1993a, 1993b; Evans y Elmore 2006), aunque también se ha propuesto un origen primario para este tipo de textura en la magnetita (Wilkin y Barnes 1997), o incluso a partir de pirrotina framboidal (Zolensky et al. 2002).

Por otro lado, existen varias referencias sobre morfologías framboidales o similares en carbonatos. Se han descrito formas esféricas de dolomita de tamaño entre 0,2 y 1 μm compuestas a su vez de esferas de 100 nm de diámetro en lagos del sur de Australia (Von-der-Borch y Jones 1976). También se han producido, de manera experimental, formas similares de dolomita de tamaño entre 1 y 5 μm a partir de geles de carbonato (Müller y Fishbeck 1973). En el sistema kárstico de *Visean* (Nielsen et al. 1997) se han descrito framboides de pirita junto con cristales esferoidales de dolomita con una posible relación con actividad bacteriana. Nehrke y Cappellen (2006) describen framboides de vaterita con posterior transformación a calcita.

En cuanto a oxihidróxidos de hierro framboidales existen diversas referencias, aunque en la mayoría de ellas se trata de productos de oxidación y reemplazamiento de pirita. Las mineralogías descritas son goethita (Mucke et al. 1999; Dill y Melcher 2004), lepidocrocita, szomolnokita y hematites (Lougheed y Mancuso 1973). Son comunes las descripciones de oxihidróxidos de hierro asociadas a oxidación de pirita framboidal formando halos y recubrimientos externos de las estructuras esféricas de pirita (Weber et al. 2004; Sapota 2005; Merinero et al. 2005a; 2008a; Evans y Elmore 2006).

II.1.2 Morfologías y texturas relacionadas con framboides

Existen otras morfologías relacionadas con los framboides subesféricos que presentan muchas de las características de estos, por ejemplo, la presencia en su interior de microcristales del mismo tamaño y forma. En los próximos apartados se describen algunas de estas morfologías que, aunque no pueden clasificarse estrictamente como framboides, comparten propiedades y orígenes comunes.

II.1.2.1 *Framboides irregulares*

En sedimentos naturales, especialmente en sedimentos actuales, es posible encontrar pirita formando masas irregulares de microcristales que presentan hábitos y tamaños idénticos, e incluso desarrollan cierta organización, similar a la que se puede encontrar en el interior de algunos framboides (Bertolin et al. 1995; Jiang et al. 2001; McKay y Longstaffe 2003).

II.1.2.2 *Framboides en forma de girasol (Sunflower framboids)*

Los framboides en forma de girasol son texturas constituidas por un núcleo framboidal y por cristales alargados dispuestos en forma radial alrededor del núcleo (Love y Brockley 1973; Ostwald y England 1977; Kosacz y Sawłowicz 1983; Brown y McClay 1998; England et al. 2002; Freitag et al. 2004). Los cristales exteriores pueden ser tanto de pirita como de marcasita y pueden crecer de manera continua desde los microcristales más externos del núcleo framboidal o de manera separada.

Asimismo, se han descrito granos esféricos de pirita con textura framboidal en el núcleo y masiva en la parte externa, con un posible origen secundario de esta última (Paktunc y Davé 2002; Merinero et al. 2005a; 2008a; Rowan y Roberts 2006; Dekov et al. 2007; Zielinski et al. 2007).

II.1.2.3 *Racimos de framboides y poliframboides*

El término poliframboide fue introducido por Love (1971) para describir agregados de numerosas unidades de framboides y otras morfologías asociadas (Massaad 1974; Stene 1979; Sawłowicz 1993; Ohfuji y Akai 2002; Roberts y Weaber 2005; Roberts et al. 2005; Merinero et al. 2005a; 2006b; 2008a; Wignall et al. 2005). Cuando estos agregados están formados por framboides de tamaño uniforme y empaquetado denso se utiliza el término racimo o *cluster* (Böttcher y Lepland 2000;

Taylor y Macquaker 2000; Paktunc y Davé 2002; Otero et al. 2005). El tamaño de los poliframboides y racimos de framboides es variable: desde unas pocas micras hasta varios milímetros. Los bordes pueden ser irregulares, estar modificados por los minerales de alrededor o adaptados a la forma del hueco que rellenan (por ejemplo, una concha de foraminífero, Love 1967; Merinero et al. 2005a; 2006b, 2008a).

Finalmente, a los grupos de numerosos framboides, con microcristales en los espacios entre ellos, se les ha denominado framboides velados (Passier et al. 1999), y se interpretan como estructuras de reemplazamiento en conchas de carbonato de microfósiles que han sido disueltas previamente.

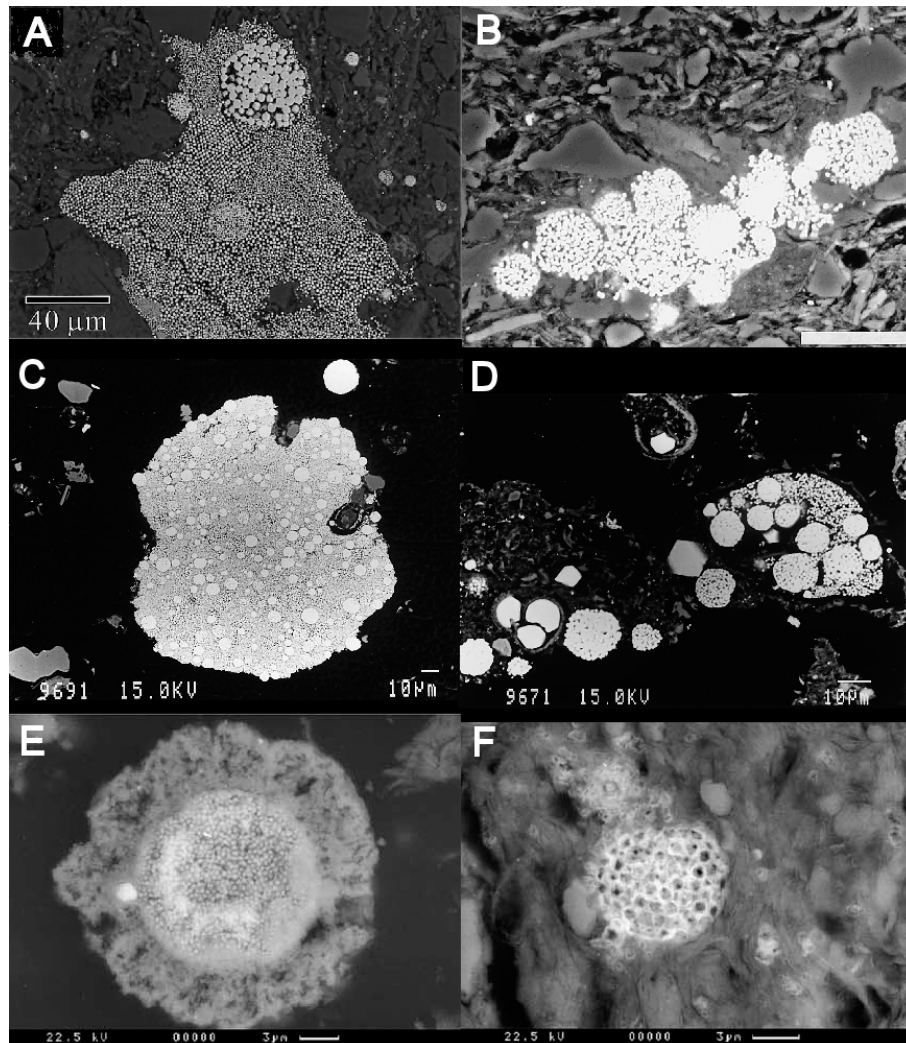


Figura II.1. Morfologías relacionadas con pirita framboidal. A. Framboides irregulares (Jiang et al. 2001). B. Cluster de framboides (Taylor y Macquaker 2000) con escala = 10 µm. C. Framboides velados (Passier et al. 1999). D. Cristales euhedrales junto a framboides (Passier et al. 1999). E. Aureolas de oxidación alrededor de framboide de pirita (Weber et al. 2004). F. Framboide disuelto con crecimiento de pirita masiva en los intersticios (Weber et al. 2004).

II.1.2.4 Cristales euhedrales

La presencia de cristales euhedrales con rangos de tamaños similares a los que presentan los framboides (Raiswell 1982; Passier et al. 1999; Taylor y Macquaker 2000), y de otras morfologías parecidas a framboides con desarrollo de caras y/o hábitos poligonales (Martínez-Frías et al. 1997; Merinero et al. 2005a; 2008a; Ohfuji y Rickard 2005), es bastante común en ambientes naturales con una más que posible relación genética con las morfologías framboidales (Sawłowicz 2000; Merinero 2005; Merinero et al 2008a) con las que coexisten en muchas ocasiones (Passier et al. 1999; Liagathi et al. 2005; Price y Pichler 2006).

Los framboides y los cristales euhedrales comparten un origen primario y muchas veces se forman de manera conjunta, posiblemente debido a variaciones en la velocidad de nucleación (ver apartado II.1.5). Sin embargo, las morfologías masivas que acompañan a la pirita framboidal (agregados, recrecimientos, rellenos, etc.) se consideran texturas con un origen secundario (Wilkin et al. 1996).

II.1.3 Ambientes de formación de la pirita framboidal

La morfología más común de la pirita en ambientes sedimentarios es la framboidal, incluyendo sedimentos no consolidados recientes, tanto marinos como lacustres (Sweeney y Kaplan 1973; Perry y Pedersen 1993), columnas de agua anóxicas (Ross y Degens 1974; Muramoto et al. 1991; Wilkin y Barnes 1997; Suits y Wilkin 1998), incluso rocas sedimentarias antiguas del Arcaico (Hallbauer 1986). Los framboides de sulfuros son especialmente comunes en sedimentos anóxicos, donde la reducción bacteriana de sulfatos es muy activa y la cantidad disponible de metales, principalmente hierro, es suficiente para que precipiten los sulfuros. Sin embargo, la pirita framboidal también está presente en acuíferos arenosos someros, donde la velocidad de reducción bacteriana de sulfatos es tres órdenes de magnitud más baja que en ambientes marinos (Jakobsen y Postma 1999). También se encuentra pirita framboidal en sedimentos marinos bajo condiciones oxidantes, donde la reducción bacteriana de sulfatos queda reducida a pequeños nichos (Jørgensen 1977).

El sulfuro más abundante en yacimientos minerales de carbones es la pirita con morfología framboidal (Weise y Fyfe 1986; Kostova et al. 2005; Hower et al. 2007). La asociación de pirita framboidal con restos fósiles de plantas es bastante común (García-

Guinea et al. 1998; Bajpai et al. 2001; Grimes et al. 2002), incluso se han descrito framboides de pirita en el interior de libros antiguos (García-Guinea et al. 1997).

Es importante destacar la abundancia de pirita framboidal en residuos procedentes de explotaciones mineras, con gran cantidad de estudios sobre la oxidación de la misma en estas condiciones y sus repercusiones medioambientales (Velasco et al. 1998; Sánchez-España et al. 2005; Weber et al. 2004; 2006).

Además de los ambientes sedimentarios, la pirita framboidal es muy abundante en rocas asociadas a yacimientos hidrotermales (Kanehira y Bachinski 1967; Ostwald y England 1977; England y Ostwald 1993; Martínez-Frías et al. 1997; Agosto et al. 2004; Bölücek et al. 2004). También se ha descrito pirita con morfología framboidal en rocas volcánicas (Love y Amstutz 1969) y metamórficas (Schieber y Baird 2001; Boyle et al. 2003).

La textura framboidal es la más común en los sulfuros de hierro que precipitan de manera conjunta a los carbonatos autigénicos asociados a emisiones de metano (Orpin 1997; Stakes et al. 1999; Peckmann et al. 2001; Han et al. 2004; Mazzini et al. 2004; 2006; Kocherla et al. 2006; Merinero 2005; Merinero et al 2005a; 2006b; 2008a) como se pudo observar en el apartado I.2.3.3.1.

II.2 Formación y geoquímica de la pirita en ambientes sedimentarios

El estudio de la formación de pirita en ambientes sedimentarios ha atraído la atención de los científicos durante más de 100 años. Aún así, existen todavía muchos aspectos que no están suficientemente claros y son objeto de trabajos y discusiones (Rickard y Morse 2005). Existen muchas publicaciones dedicadas a revisar los aspectos más importantes de la formación de pirita y otros sulfuros de hierro en ambientes sedimentarios (Berner 1970; 1984; Morse et al. 1987; Rickard et al. 1995; Schoonen 2004; Rickard y Morse 2005).

En primer lugar se analizará la actividad microbiana como proceso de formación mineral, en concreto de sulfuros de hierro. A continuación, se describirán las dos vías de formación de pirita: una a partir de la nucleación previa de monosulfuros de hierro (greigita y mackinawita), y otra directamente sin monosulfuros precursores. También se incluye un apartado sobre la disponibilidad de hierro y las posibles fuentes de este elemento.

II.2.1 Procesos de biomineralización de sulfuros de hierro

Los organismos que viven sobre o cerca de la superficie de la Tierra influyen en los ciclos del azufre y de los metales y por lo tanto, en la formación y descomposición de los sulfuros. La mediación biológica tiene lugar de varias maneras:

- Algunos organismos han desarrollado la capacidad de sintetizar minerales que usan para una función particular: como soporte estructural, protección de los predadores o sensibilidad magnética entre otras. En estos casos, los organismos ejercen un estricto control sobre las propiedades y la localización del mineral. El proceso por el cual se forman estos minerales se denomina mineralización controlada biológicamente (MCB) (Lowenstam y Weiner 1989).
- Los biominerales pueden formarse también como subproducto del metabolismo de los organismos o como consecuencia de su mera presencia. La vida crea ambientes químicos que provocan la precipitación mineral y las superficies biológicas pueden servir como lugares de nucleación. Para estos casos, el proceso se denomina mineralización inducida biológicamente (MIB) (Lowenstam y Weiner 1989).

- Además, los organismos pueden provocar la disolución y/o oxidación de minerales. Algunos microorganismos obtienen su energía mediante la oxidación de sulfuros o de los metales que los forman, convirtiéndolos en especies disueltas u óxidos (Kappler y Straub 2005).

Se conocen pocos casos de formación de sulfuros de hierro mediante MCB (Pósfai y Dunin-Borkowski 2006), mientras que sí que existen numerosos ejemplos que lo hacen mediante MIB y que afectan al ciclo global del hierro, azufre, oxígeno y carbono (Canfield et al. 2000; Berner 2001; Pósfai y Dunin-Borkowski 2006). Los biominerales inducidos se caracterizan por poseer una pobre cristalinidad, una estrecha distribución de tamaños de partícula, una morfología cristalina muy poco definida y falta de pureza química (Frankel y Bazylinski 2003). Cuando los productos metabólicos salen fuera de los microorganismos o la precipitación se produce en solución o sobre partículas del sedimento, los minerales formados llegan a ser indistinguibles de otros formados mediante procesos puramente inorgánicos. En otros casos, las superficies de las bacterias o algunos materiales extracelulares actúan como lugares pasivos o activos para la nucleación (Schultze-Lam et al. 1996; Fortin et al. 1997; Fortin y Langley 2005) lo que se traduce en la formación de especies minerales con determinadas propiedades físicas o químicas.

La formación de sulfuros de hierro en ambientes sedimentarios depende directamente de la actividad microbiana (ver figura II.2), en concreto de la reducción microbiana de sulfatos (que a su vez depende de la disponibilidad de carbono orgánico) y de la cantidad de aceptores de electrones, incluyendo minerales que contienen Fe^{3+} (Berner 1970; 1984; Rickard y Morse 2005). En condiciones anaeróbicas y en presencia de metano y otros compuestos orgánicos simples, la SRB (reducción bacteriana de sulfuros) y la AOM (oxidación anaeróbica del metano, ver apartado I.2.2.2) provocan la formación de sulfuro de hidrógeno. Una proporción considerable del mismo se difunde hacia zonas oxidantes (Jørgensen 1977), mientras que el resto queda atrapado en los sedimentos y puede combinarse con determinados metales, principalmente hierro en forma de Fe^{2+} , para formar FeS amorfo, que contiene, entre otras especies, pequeños cristallitos de mackinawita (Lennie y Vaughan 1996) o mezclas de mackinawita y greigita (Schoonen 2004).

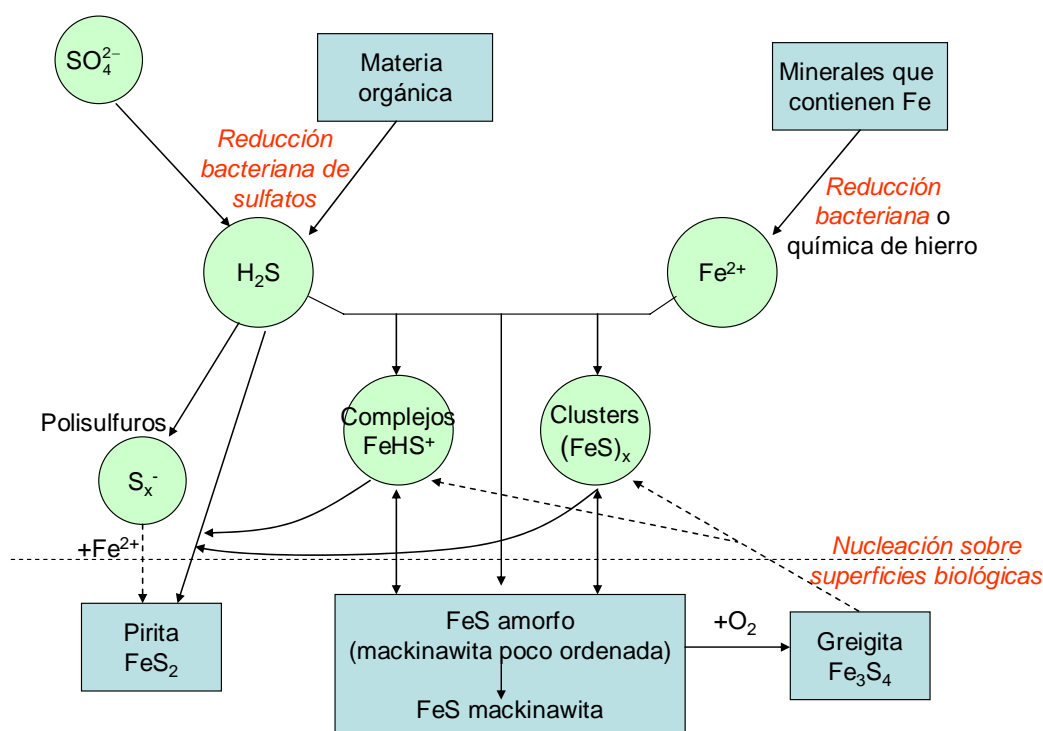


Figura II.2. Organigrama construido a partir de las principales vías de formación sedimentaria de sulfuros de hierro, basado en Berner (1984) y Rickard y Morse (2005), modificado de Pósai y Dunin-Borkowski (2006). Círculos verdes = especies disueltas; rectángulos azules = especies sólidas; texto rojo en cursiva = procesos que implican actividad bacteriana; línea discontinua = procesos probables.

II.2.2 Formación de monosulfuros de hierro

La coexistencia entre fases metaestables de monosulfuros de hierro y piritita es muy común en la naturaleza, por lo que diversos autores han sugerido que estos se forman primero en sedimentos anóxicos (Berner 1970; 1984; Sweeney y Kaplan 1973; Goldhaber y Kaplan 1974; Rickard 1975; Schoonen y Barnes 1991a, 1991b; Rickard et al. 1995). Los materiales que producen H_2S , en ambientes sedimentarios, se denominan sulfuros volátiles ácidos (AVS acrónimo de *acid volatile sulphide*) y comprenden tanto especies de azufre disueltas como minerales, incluyendo fases sólidas y amorfas de monosulfuro de hierro como la mackinawita (FeS) y la greigita (Fe_3S_4).

La formación de estas fases minerales puede explicarse mediante la teoría clásica de nucleación (Schoonen y Barnes 1991a). La nucleación es el primer paso en la precipitación de un mineral en ausencia de semillas cristalinas. La teoría clásica de nucleación predice que la velocidad de nucleación depende en gran medida de la tensión

superficial de la fase formada y del nivel de sobresaturación. La energía libre superficial disminuye rápidamente con el incremento de la solubilidad (Söhnel 1982). Por lo tanto, en una solución sobresaturada, y en ausencia de otras variables, precipitará antes la fase mineral más soluble. En una solución sobresaturada con respecto a FeS amorfo y pirita, la velocidad de nucleación para el FeS amorfo es mucho más alta que para la pirita (Schoonen y Barnes 1991a), es decir, que la rápida nucleación de FeS amorfo impide la nucleación de pirita. La presencia de semillas de cristales de pirita permitiría superar esta barrera de nucleación (Benning et al. 2000). El trabajo de Schoonen y Barnes (1991a) ha sido corroborado con estudios realizados en una amplia variedad de condiciones experimentales (Wang y Morse 1995; 1996; Harmandas et al. 1998; Benning et al. 2000). En resumen, la alta barrera energética para la nucleación de pirita parece ser la responsable de la formación previa de monosulfuros de hierro.

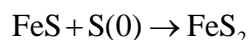
El conocimiento de la estructura y la composición del precipitado inicial ha sido objeto de numerosos estudios recientes. Su caracterización es difícil a causa de su pequeño tamaño de grano y su estructura muy poco ordenada, aunque el precipitado se ha identificado como mackinawita nanocristalina muy poco ordenada (Lennie et al. 1995; Herbert et al. 1998; Wolthers et al. 2003; Ohfuji y Rickard 2005). En varios estudios también se ha identificado greigita además de mackinawita (Herbert et al. 1998; Watson et al. 2000).

II.2.3 Transformación de monosulfuros de hierro a pirita

La conversión de monosulfuro a pirita requiere un aceptor de electrones y un cambio en la relación molar Fe/S de 1:1 a 1:2. El aceptor de electrones es necesario para oxidar el componente S^{-2} de FeS a un estado de S^{-} . Además de esta oxidación, el ratio Fe/S tiene que disminuir vía la adición de azufre o la pérdida de hierro. Existen tres vías generales de reacción para conseguir estos requisitos:

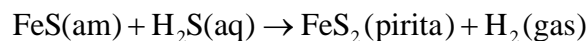
1. Adición de azufre y oxidación de FeS por especies de polisulfuros (Luther 1991; Schoonen y Barnes 1991).
2. Adición de azufre y oxidación de FeS por H_2S (Rickard 1997).
3. Pérdida de hierro a través de una fase intermedia (greigita) con un aceptor de electrones (Wilkin y Barnes 1996).

La primera vía (adición de azufre y este como aceptor de electrones) ha recibido especial atención. Tradicionalmente, este mecanismo se ha representado mediante la ecuación (Berner 1970; 1984):



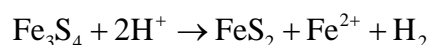
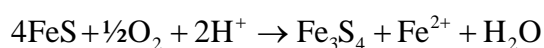
La precipitación de FeS amorfo en presencia de azufre elemental permite la formación de pirita. De todos modos, el azufre no es el verdadero reactivo de esta reacción. Tanto por hidrólisis como por reacción con H₂S, el azufre crea especies de polisulfuros que son probablemente los responsables de la misma (Luther 1991; Schoonen y Barnes 1991b). Sin embargo, los trabajos de Wilkin y Barnes (1996) ponen en duda la formación de pirita mediante adición de azufre.

Para el segundo mecanismo (adición de azufre con un aceptor de electrones distinto al azufre) existen grandes controversias. En la mayoría de los sedimentos anóxicos, el sulfuro de hidrógeno es la fuente más abundante de azufre disuelto. Por lo tanto, es lógico esperar la posibilidad de reacción de FeS con H₂S para formar pirita, ya que se trata de una reacción termodinámicamente favorable (Rickard 1997; Rickard y Luther 1997; Theberge y Luther 1997):



Si la reacción se produce de esa manera, es esperable que se produzca una cantidad significativa de hidrógeno gaseoso. Sin embargo, los primeros intentos de Berner (1970) y otros investigadores para formar pirita precipitando FeS en una solución con H₂S en exceso bajo estrictas condiciones anóxicas fallaron en la producción de este mineral: sólo se formó mackinawita. Por lo tanto, esta reacción parece estar inhibida desde el punto de vista cinético.

El tercer camino (pérdida de hierro con un aceptor de electrones distinto al azufre) ha recibido menos atención. Las siguientes ecuaciones reflejan el paso de mackinawita a greigita y posteriormente a pirita (Wilkin y Barnes 1996):



Wilkin y Barnes (1996) indican que, al menos bajo ciertas condiciones, la pérdida de hierro es mayor que la adición de azufre. Furukawa y Barnes (1995) argumentan, mediante cálculos de volúmenes de reacción, que la pérdida de hierro

podría ser el proceso dominante responsable de los cambios en la relación Fe/S. El trabajo experimental de [Lennie et al. \(1997\)](#) muestra que la mackinawita puede transformarse a greigita mediante pérdida de hierro, pero el siguiente paso a pirita no se ha demostrado todavía.

II.2.4 Formación de pirita sin monosulfuros precursores

Trabajos más recientes muestran que la mackinawita y la greigita no son precursores, en sentido literal, de la pirita. La pirita se formaría, en todo caso, a partir de compuestos ricos en azufre producto de la disolución de mackinawita y greigita ([Morse y Rickard 2004](#); [Rickard y Morse 2005](#)).

El mecanismo mediante el cual se produce el crecimiento directo de cristales de disulfuro de hierro en condiciones sedimentarias no está resuelto todavía ([Schoonen 2004](#)) y es una de las posibles vías de nuevas investigaciones sobre los mecanismos de formación de pirita sedimentaria. Aunque en la mayoría de los estudios experimentales no se hicieron distinciones entre el mecanismo de nucleación de FeS_2 vía monosulfuros precursores y el crecimiento de partículas macroscópicas a partir de núcleos de FeS_2 , se han conseguido importantes resultados en estudios con soluciones subsaturadas en monosulfuros pero sobresaturadas en FeS_2 . En ellos se verifica que puede producirse crecimiento de pirita mediante la adición de semillas a la solución ([Schoonen y Barnes 1991a](#); [Benning et al. 2000](#)). Esto indica que existe un mecanismo mediante el cual puede formarse pirita, e incluso marcasita, sin fases precursoras. [Murowchick y Barnes \(1986\)](#) proponen que el crecimiento tiene lugar mediante la incorporación de especies S_2^{2-} , con la posibilidad de formación de pirita o marcasita dependiendo del pH. El problema para esta vía es que las concentraciones de S_2^{2-} y polisulfuros en ambientes sedimentarios son generalmente bajísimas ([MacCrehan y Shea 1995](#); [Rozan et al. 2000](#)). Además, la interacción entre polisulfuros y Fe^{2+} conduce a la descomposición de los mismos en azufre elemental y sulfuro de hidrógeno ([Luther 1991](#); [Schoonen y Barnes 1991a](#); [Wang y Morse 1996](#)).

II.2.5 Disponibilidad de hierro para la formación de sulfuros en ambientes sedimentarios

El balance entre la velocidad de formación de H_2S y la disponibilidad de hierro reactivo ejerce un fuerte control en la formación de FeS ([Schoonen 2004](#)). Las fases

minerales de óxidos e hidróxidos de hierro presentes en el sedimento parecen ser las fuentes de hierro más importantes para la formación de sulfuros (Raiswell y Canfield 1998). Los minerales más reactivos son la ferrihidrita, lepidocrocita, goethita y hematites, que poseen una vida media inferior a un año en sedimentos anóxicos recientes (Raiswell y Canfield 1998). Por otro lado, la magnetita y los silicatos con hierro reactivo tienen vidas medias del orden de unos 10^2 años, y la ilmenita y otros silicatos con hierro en su estructura de unos 10^6 años (Raiswell y Canfield 1998), por lo que no constituyen fuentes importantes.

Es importante resaltar de nuevo el papel de las bacterias reductoras de metales que usan formas oxidadas de hierro como aceptores finales de electrones, provocando la disolución de óxidos de hierro bajo condiciones anaeróbicas (Frankel y Bazylinski 2003; Kappler y Straub 2005). Es posible que los procesos bacterianos sean más importantes de lo que se piensa actualmente en cuanto al aporte de hierro en la formación de sulfuros de hierro sedimentarios (Rickard y Morse 2005).

II.2.6 Procesos de formación de piritita framboidal

La formación de piritita framboidal ha sido y es motivo de numerosos debates debido a la consideración de la misma como el resultado de un proceso de origen abiótico, sin participación de microorganismos, frente al papel, directo o indirecto, que pueden ejercer determinados procesos biológicos (Schouten 1946; Vallentyne 1962; 1963; Schopf et al. 1965; Love y Amstutz 1966; Rickard 1970; Sweeney y Kaplan 1973; Wilkin y Barnes 1997; Kohn et al 1998; Konhauser 1998; Folk 1998; Schieber y Baird 2001; Schieber 2002a).

Una de las vías propuestas para explicar la morfología framboidal es la agregación magnética, basada principalmente en considerar la producción de greigita (mineral ferrimagnético) como paso clave en la formación de framboides de piritita (Sweeney y Kaplan 1973; Morse et al. 1987; Wilkin y Barnes 1997). Sin embargo, se ha obtenido piritita framboidal sin monosulfuros precursores (Butler y Rickard 2000).

En los próximos apartados se analizará, por un lado, la síntesis experimental de piritita framboidal para apoyar el origen abiótico de la misma, y por otro, el papel de los microorganismos y la materia orgánica en la formación de framboides.

II.2.6.1 Síntesis experimental de pirita framboidal

Como se ha visto en apartados anteriores, la pirita framboidal es común en una gran diversidad de ambientes, incluso de alta temperatura (por ejemplo en yacimientos hidrotermales). Este hecho ha sido argumentado por muchos autores para definir la formación de pirita framboidal como un proceso abiótico (Ohfuji y Rickard 2005). Existen muchos trabajos experimentales sobre la síntesis de pirita framboidal sin intervención de microorganismos bajo diversas condiciones físico-químicas, incluyendo rangos de temperaturas entre 23 y 350 °C (ver Ohfuji y Rickard 2005 y referencias en su interior). Aunque en estos trabajos se han usado diferentes métodos experimentales, llegan a algunas conclusiones comunes:

- La formación de pirita con morfología framboidal no depende directamente de la actividad biológica. Aunque las bacterias reductoras de sulfatos producen H_2S (o su base conjugada HS^-) que puede ser incorporado a los sulfuros de hierro, no tienen, aparentemente, influencia en la morfología de la pirita formada. Esta conclusión está basada en la variedad morfológica de la pirita en ambientes sedimentarios y en la coexistencia entre morfologías framboidales y euhedrales.
- La forma esférica característica de algunos framboides de pirita, no es necesariamente heredada de sustratos esféricos precursores, pero sí es el resultado de procesos formadores de framboides, es decir, la similitud con morfologías de origen biológico es únicamente coincidencia y no tiene relación genética.
- La síntesis de framboides se realiza bajo condiciones de alta sobresaturación de pirita y cuando la velocidad de nucleación es mayor que la velocidad de crecimiento cristalino.
- La formación de framboides es sensible a determinados parámetros físicos y mecánicos. El aporte continuo de nutrientes al lugar de formación de framboides favorece el crecimiento cristalino. El tamaño limitado de los microcristales que componen los framboides requiere, probablemente, una situación donde la velocidad de crecimiento cristalino sea mayor que la de aporte de nutrientes.
- Las temperaturas de formación utilizadas en los distintos experimentos son relativamente altas con respecto a las que tienen lugar en ambientes

sedimentarios, por lo que no todas las conclusiones son aplicables a las morfologías framboidales de la pirita en estos ambientes.

La principal conclusión que se puede extraer de la síntesis experimental de pirita framboidal es que las condiciones de formación de la misma son bastante amplias, lo que explicaría la gran variedad de ambientes donde tiene lugar. Además, determinadas condiciones, como la velocidad de nucleación y crecimiento y el papel de los distintos compuestos orgánicos presentes en los ambientes sedimentarios, son difíciles de reproducir de manera exacta en los laboratorios lo que puede llevar a interpretaciones que no pueden extrapolarse a los ambientes naturales.

II.2.6.2 Papel de los microorganismos y la materia orgánica en la formación de pirita framboidal

Las primeras interpretaciones sobre la formación de pirita framboidal se basaban en orígenes puramente biogénicos debido, principalmente, a sus similitudes morfológicas con colonias de bacterias (Schneiderhöhn 1923; Love 1957; Fabricius 1961; Massaad 1974). Estudios posteriores propusieron el crecimiento de pirita en el interior de membranas orgánicas, láminas o gotas de residuos orgánicos para describir el proceso que origina la morfología framboidal (Love y Amstutz 1966; Berner 1969; Rickard 1970). Kaplan et al. (1963) ya sugerían que los microambientes químicos jugaban un papel principal en la formación de sulfuros, por lo que era de esperar que la pirita framboidal se formase en estrecha relación con bacterias y otros microorganismos. Más recientemente, y con técnicas de alta resolución, se ha podido observar más de cerca la relación entre procesos microbianos y formación de pirita, como por ejemplo la formación de monosulfuros de hierro en el interior de las paredes celulares de bacterias de tamaños normales (Pósfai et al. 1998; Donald y Southam 1999) y la observación de pequeñas esferas de pirita (0,1 μm) en el interior de bivalvos vivos (Clark y Lutz 1980). También se han encontrado restos de bacterias fosilizadas de tamaño entre 0,5 y 2 μm en el interior de cristales de pirita (Schopf et al. 1965; Schieber 2002a, 2002b). Pequeñas esferas, con diámetro entre 30 y 50 nm, que forman parte de framboides y cristales euhedrales de pirita de origen sedimentario y con edades que van desde el Proterozoico hasta la actualidad, se han interpretado como células de nanobacterias fosilizadas y que ellas mismas han producido los sulfuros de hierro que las forman (Folk 2005).

La formación de pirita framboidal está estrechamente relacionada con la descomposición de la materia orgánica, ya que es muy común encontrar framboides de pirita en el interior de conchas de foraminíferos, ostrácodos o radiolarios, lugares donde se produce descomposición de materia orgánica (Love 1967; Love y Murray 1963), o asociados a yacimientos de carbón (Wiese y Fyfe 1986). Por otro lado, los framboides de pirita pueden contener materia orgánica en los intersticios (Love y Amstutz 1966) y/o en membranas que rodean a los framboides (Sweeney y Kaplan 1973), lo que puede representar restos del material orgánico donde cristaliza la pirita, y pueden influenciar la forma externa (esférica o euhedral) de la misma. MacLean et al. (2007) han realizado observaciones de la estructura interna de framboides de pirita mediante microanálisis de rayos X de energía dispersiva, demostrando el crecimiento de los microcristales de pirita en el interior de una matriz de origen bacteriano en un sistema anaeróbico de baja temperatura, confirmando los resultados de algunos estudios pioneros sobre la formación de framboides (Love 1965) y la estrecha relación que existe entre los microorganismos y la pirita framboidal

En resumen, podemos decir que el papel de las bacterias no se limita a aportar lugares favorables a la precipitación de sulfuros de hierro y/o a la producción de fuentes de azufre para los mismos, sino que su presencia es fundamental para la precipitación de fases precursoras de pirita y pueden llegar a inducir la morfología externa de la misma.

II.2.7 Geoquímica de framboides de pirita

La geoquímica de los framboides de pirita está condicionada por muchos factores, entre otros el ambiente de formación. La pirita que se forma en ambientes sedimentarios lo hace principalmente en condiciones de ausencia de oxígeno donde se produce la degradación de materia orgánica y la actividad bacteriana condiciona la concentración de la mayoría de elementos químicos disueltos. Aunque, en general, la pirita presenta una composición química muy homogénea con una sustitución limitada de hierro y azufre por otros elementos, las propiedades físicas de la textura framboidal junto con su relación directa con procesos microbianos provocan un enriquecimiento generalizado en determinados elementos traza. Procesos posteriores que tienen lugar durante la diagénesis temprana pueden llegar a modificar la concentración de determinados elementos en la textura framboidal.

En los próximos apartados se van a analizar los principales factores y procesos de los que dependerá la composición química final de los framboides de pirita asociados a sedimentos anóxicos.

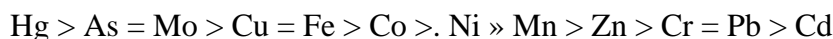
II.2.7.1 Elementos traza en sedimentos anóxicos

Algunos metales (Hg, As, Mo, Cu, Ni, Mn, Zn, Cr, Pb y Cd) están presentes en concentraciones traza en sedimentos anóxicos (Vine y Tourtelot 1970) aunque no lo suficientemente altas como para formar parte de fases minerales puras, incorporándose a sulfuros de hierro, lo que se produce tanto por co-precipitación como por adsorción (Cottnam et al. 1999). Las fuentes son tanto antropogénicas como naturales, principalmente materia orgánica y fases sólidas de oxihidróxidos que se vuelven inestables en estas condiciones (Chapman et al. 1998; Simpson et al. 2002). Además, la actividad biológica en estos ambientes también determina la concentración y la movilidad de dichos elementos (Cooper y Morse 1998; Teasdale et al. 2003).

El principal destino de los metales traza son las fases AVS presentes en ambientes anóxicos (Morse y Arakaki 1993) debido a su pequeñísimo tamaño de grano y su estructura abierta (Wolthers et al. 2003; 2005). Estas comprenden, entre otros, a fases sólidas y amorfas de monosulfuro de hierro como la greigita y la mackinawita, que, como se ha visto en apartados anteriores, pueden llegar a ser precursores en la formación de pirita sedimentaria. El reemplazamiento de estas fases por pirita implica una disolución previa y una posterior formación de pirita con liberación de algunos

elementos traza previamente absorbidos (Morse y Rickard 2004) como el Cd, Zn, Cr y Pb, o manteniendo la concentración en otros elementos como el As, Cu y posiblemente el Ni (Burton et al. 2006). En el caso del Co, en ambientes marinos, está asociado a los sulfuros de hierro, pero durante la transición entre monosulfuros de hierro y pirita puede llegar a precipitar como cobaltita, (Co,Fe)AsS (Large et al. 1999).

Además de la influencia que puede tener la incorporación previa de determinados elementos químicos a la estructura de los monosulfuros de hierro, la afinidad que tienen muchos metales por la estructura de la pirita condiciona la composición química final de la misma. La incorporación de metales a la estructura de la pirita se mide mediante el grado de piritización de metales traza (DTMP acrónimo de *degree of trace metal piritization*) cuya observación y medida en medios naturales refleja el siguiente orden (Huerta-Díaz y Morse 1990; 1992):



Sin embargo, la asociación entre pirita y metales traza también depende de la cinética de las reacciones de intercambio entre las especies químicas disueltas que contienen a estos elementos y al azufre (Morse y Luther 1999). Así, Pb, Zn y Cd presentan reacciones de intercambio más rápidas que el Fe^{2+} , por lo que tienden a formar fases de sulfuros independientes. Para Co y Ni las reacciones son más lentas que para el Fe^{2+} y se incorporan a la estructura de la pirita. Por otro lado, y aunque Hg y Cu presentan reacciones más rápidas que el Fe^{2+} , también se incorporan a la estructura de la pirita. El Mn^{2+} no forma normalmente fases sulfuro y se incorpora inicialmente a la pirita y, durante la diagénesis, a las fases carbonato. Mo y As suelen presentarse como oxianiones en el agua marina, que son reducidos, previamente, por sulfuros e incorporados a la estructura de la pirita. Finalmente, el Cr^{3+} es inerte desde el punto de vista cinético y no se suele incorporar a la pirita.

La estrecha asociación entre elementos tóxicos y sulfuros de hierro presentes en sedimentos actuales ha recibido una gran atención y ha sido objeto de numerosos trabajos de investigación, debido a la posibilidad de inmovilización de dichos metales por parte de invertebrados bentónicos a través de la digestión y la incorporación a sus tejidos (ver Schoonen 2004 y referencias que contiene). Como resultado de este proceso los elementos tóxicos podrían aparecer en la cadena alimentaria y constituir un peligro para la salud.

En el caso del arsénico, son numerosos los estudios sobre su afinidad con los sulfuros de hierro en sedimentos anóxicos (por ejemplo, [Wilkin et al. 2003](#); [Bostick et al. 2004](#); [Wilkin y Ford 2006](#)). Las concentraciones de arsénico en diversas formas de pirita sedimentaria son importantes, pudiendo llegar incluso a constituir un 10% en peso ([Ostwald y England 1979](#); [Jacobs y Emerson 1985](#); [Vavelidis 1995](#); [Graham y Robertson 1995](#); [Kolker et al. 1998](#)). Además, la sustitución de arsénico por azufre en la pirita puede considerarse una solución sólida ([Savage et al. 2000](#)).

II.2.7.2 Acumulación y redistribución de metales y compuestos orgánicos durante la formación de pirita framboidal

Determinadas propiedades físicas de la textura framboidal van a favorecer su enriquecimiento en muchos elementos y sustancias químicas: la alta superficie efectiva, la semiconductividad de la pirita y la presencia de intersticios entre microcristales. Además, como se ha visto en apartados anteriores, la estrecha relación que existe entre actividad microbiana y formación de framboides de pirita condiciona la acumulación preferente de determinados elementos químicos.

La alta superficie efectiva que tienen las morfologías framboidales facilita la adsorción de metales traza tanto durante su formación como en procesos posteriores durante la diagénesis temprana. En comparación con cristales euhedrales, la superficie de los framboides es mucho mayor. Así, si dividimos un cubo de 1 cm de arista en pequeños cubos de 1 μm de arista, y los aglomeramos de nuevo en una morfología esférica, la superficie efectiva total obtenida es cuatro órdenes de magnitud mayor. Esto provoca que los metales pesados (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn), PCB (policlorobifenilos), PAH (hidrocarburos policíclicos aromáticos) e incluso residuos de pesticidas, tiendan a incorporarse, preferentemente, en fases de sulfuros de hierro con morfología framboidal frente a otras morfologías ([Watson et al. 1995](#); [Watson y Ellwood 2001](#); [Watson et al. 2001](#)).

Aunque el principal proceso de incorporación de elementos químicos a la textura framboidal sea la adsorción, en sedimentos anóxicos, algunos metales traza como el As y el Co, se concentran en sulfuros de hierro framboidales por co-precipitación ([Jacobs y Emerson 1985](#); [Landing y Lewis 1991](#); [Soma et al. 1994](#); [Graham y Robertson 1995](#)).

Los monosulfuros de hierro ferrimagnéticos (greigita por ejemplo) y la pirita como mineral semiconductor, poseen en su estructura tanto huecos catódicos como

anódicos. En el caso de la pirita, la sustitución de Ni o Co por Fe provoca conductividad tipo-n (Shuey 1975) y la de As por S conductividad tipo-p. La inmovilización y acumulación de metales preciosos (oro y elementos del grupo del platino) están influenciadas por la semiconductividad de los sulfuros de hierro con morfología framboidal (Möller y Kersten 1994; Watson y Ellwood 1994; 2001).

Los intersticios generados entre microcristales en la textura framboidal constituyen lugares de gran tamaño que pueden ser ocupados por moléculas orgánicas (Love 1965; Love y Amstutz 1966; Dai et al. 2003), agua, minerales del grupo de las arcillas y carbonatos microcristalinos (Scheihing et al. 1978; Love et al. 1984), e incluso por pirita masiva (Wilkin et al. 1996; Kohn et al. 1998) u otros minerales secundarios formados durante la diagénesis temprana.

II.2.8 Procesos que modifican la morfología framboidal y su composición química

Los procesos que tienen lugar durante la diagénesis, pueden provocar cambios significativos en la morfología framboidal, así como su enriquecimiento y/o empobrecimiento en determinados elementos químicos. Estos procesos son la respuesta de los framboides de pirita al mantenimiento o modificación de determinadas condiciones físico-químicas. Entre los más importantes se puede citar la recristalización y la homogeneización de la textura framboidal, junto con la oxidación y la disolución de microcristales de pirita.

II.2.8.1 Recristalización y homogeneización de framboides

Para explicar la transformación de framboides de pirita en cristales euhedrales y, por lo tanto, para establecer una relación genética entre ambas morfologías, se han utilizado determinadas evidencias texturales descritas tanto en muestras naturales como en laboratorio (Sawłowicz 1993):

- La co-existencia de ambas morfologías en muchas muestras naturales y los tamaños similares de las mismas.
- El rango continuo de morfologías intermedias entre framboides y euhedrales que se encuentran tanto en muestras naturales como en síntesis de laboratorio.
- La similitud entre el hábito de los cristales euhedrales y el patrón geométrico que presentan los framboides de la misma muestra en su interior.

- El hábito de cristales euhedrales con tamaños similares a los framboides suele coincidir con el que presentan los microcristales de la textura framboidal.
- La presencia de inclusiones de materia orgánica y minerales del grupo de las arcillas en cristales euhedrales de pirita.
- La presencia de moldes de materia orgánica envolviendo a cristales euhedrales de manera similar a lo que ocurre con los framboides.

En general, podemos hablar de procesos de recristalización y homogeneización que tendrían lugar durante la diagénesis temprana. Los cristales de pirita que se forman por esta vía son más refractarios y retienen algunas propiedades características, cuya descripción se ha llegado a utilizar para interpretar la evolución de determinados depósitos minerales ([Craig et al. 1998](#)).

Varias publicaciones recogen secuencias paragenéticas que relacionan la textura framboidal con cristales euhedrales de pirita ([Love y Amstutz 1966](#); [Sawłowicz 1993](#); [Wilkin et al. 1996](#); [Kohn et al. 1998](#); [Sawłowicz 2000](#)) definiendo incluso determinados pasos intermedios con framboides de pirita que desarrollan un orden interno y morfología facetada ([Martínez-Frías et al. 1997](#); [Merinero 2005](#), [Merinero et al 2005a](#), [2008a](#)).

El proceso de homogeneización de los framboides tiene lugar desde el centro hasta la superficie externa de la morfología esférica ([Love 1965](#); [Sawłowicz 1987](#)), y durante el mismo se produce la expulsión de las diferentes sustancias y fases minerales que rellenan los intersticios de la estructura, como materia orgánica ([Love 1965](#); [Love y Amstutz 1966](#)) o minerales del grupo de las arcillas ([Scheihing et al. 1978](#); [Love et al. 1984](#)). Este proceso de expulsión puede explicar las diferencias geoquímicas entre cristales euhedrales y framboides de pirita debidas a una menor concentración de Si, Al y K en los primeros. La interrupción del aporte de nutrientes (S y/o Fe) debido, por ejemplo, al cese de la actividad de la reducción bacteriana de sulfatos o al agotamiento de la fuente de hierro, puede provocar la conservación de estadios intermedios del proceso de evolución genética. Este proceso podría estar relacionado también con la formación de pirita secundaria y el relleno de intersticios y huecos en la estructura, con un crecimiento continuo de microcristales y el desarrollo de texturas de interpenetración (amalgamación) o la formación de nuevos cristales de pirita relleno los espacios entre microcristales. Esto se traduce en la formación de pirita masiva y/o la

recristalización hasta morfologías euhedrales (Love y Amstutz 1966; Raybould 1973; Sawłowicz 1993). También es posible la formación de capas alargadas y paralelas de microcristales en el interior de la textura y el desarrollo de cristales zonados (Sawłowicz 1987).

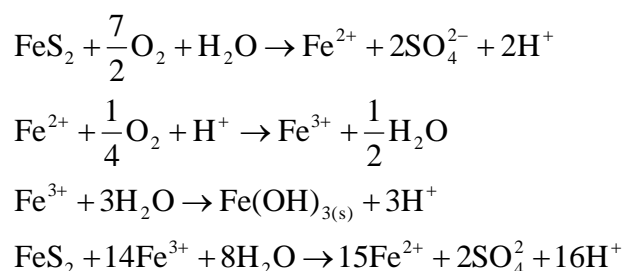
La pirita euhedral puede formarse directamente sin pasar previamente por morfologías framboidales, aunque con una relación genética con las mismas. La morfología de la pirita depende mucho del nivel de saturación y de la velocidad de nucleación. Así, durante una nucleación rápida con altos niveles de saturación se formaría pirita framboidal (Wilkin y Barnes 1997; Passier et al. 1999; Butler y Rickard 2000). La rápida nucleación es necesaria para que se formen los más de 10^3 microcristales necesarios para formar un framboide (Wilkin et al. 1996), y el tamaño limitado de los mismos puede deberse a una velocidad de crecimiento más rápida que el aporte de nutrientes, provocando un empobrecimiento de los mismos. Por lo tanto, se pasa de una solución sobresaturada inicialmente a una solución subsaturada. Si el aporte de nutrientes excede a la velocidad de crecimiento de los cristales, la continua formación de pirita provoca el relleno de la estructura framboidal y produce texturas internas masivas e incluso la formación de cristales euhedrales individuales de pirita junto con morfologías framboidales previas.

II.2.8.2 Oxidación de pirita framboidal

La pirita se oxida cuando queda expuesta a condiciones atmosféricas o aguas oxigenadas. Los productos finales de este proceso son óxidos e hidróxidos de hierro y sulfatos, además de unas condiciones muy ácidas y corrosivas que pueden provocar la disolución de otras fases minerales presentes.

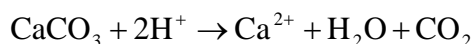
La oxidación de la pirita depende de diversos factores, siendo los principales la disponibilidad de oxígeno reactivo disuelto y de la superficie de reacción de la pirita, que a su vez depende de la morfología y el tamaño de grano mineral. Como se ha indicado previamente, la pirita framboidal es mucho más reactiva que la pirita euhedral debido a su mayor superficie específica y por lo tanto se oxida más rápidamente (Pugh et al. 1984; Jambor y Blowes 1998; Weber et al. 2004).

Durante la oxidación de pirita y la precipitación de hidróxidos de hierro asociada se produce un aumento de la acidez que está representado por las siguientes ecuaciones (Jambor y Blowes 1998):



Aunque el oxígeno es el principal oxidante de la pirita a cualquier pH, el Fe^{3+} también puede serlo a pH cercanos al neutro con O_2 como aceptor de electrones (Moses y Herman 1991), e incluso puede ser el principal oxidante de la pirita a pH bajos en ambientes tanto anaeróbicos como aeróbicos (Moses et al. 1987).

El aumento de acidez puede provocar la disolución de otros minerales asociados, como los carbonatos, neutralizando dicho aumento (Paktunc 1999). En el caso de la calcita la siguiente ecuación representaría dicho proceso:



El resultado final de la oxidación de la pirita y posterior reacción con carbonatos es la formación de sulfatos.

La materia orgánica y la actividad biológica consumen grandes cantidades del oxígeno disuelto en el ambiente, retardando la oxidación de la pirita ([Rigby et al. 2006](#)), aunque determinados microorganismos quimiolitotróficos (por ejemplo las bacterias del género *Thiobacillus*) pueden provocar una aceleración del proceso ([Baker y Banfield 2003](#)).

Además de estos cambios químicos y mineralógicos, durante la oxidación de la pirita con textura framboidal, se pueden producir cambios morfológicos que llegan a provocar la pérdida de la textura. Los cambios morfológicos que provoca la oxidación de pirita framboidal son:

- Disolución de microcristales de pirita con la generación de huecos en la estructura ([Weber et al. 2004](#)).
- Reemplazamiento de microcristales de pirita por oxihidróxidos de hierro conservando el tamaño y la morfología (seudomorfismo) ([Mucke et al. 1999](#); [Evans y Elmore 2006](#); [Merinero 2005](#); [Merinero et al 2008a](#)).
- Desarrollo de aureolas de reacción y pátinas de oxihidróxidos de hierro alrededor y en los intersticios de la estructura con posible conservación de pirita y de restos de la textura framboidal en su interior ([Paktunc y Davé 2002](#); [Weber et al. 2004](#)).
- Corrosión de fases minerales que acompañan a la pirita framboidal como los carbonatos y determinados filosilicatos.

II.3 Aplicaciones prácticas en geología

Aunque las texturas framboidales poseen numerosas aplicaciones prácticas para la resolución de problemas geológicos, dos de ellas son las más utilizadas en los trabajos de investigación en ambientes sedimentarios.

Por un lado, las formas de las gráficas de las distribuciones de tamaños cristalinos (de manera abreviada DTCs, o gráficos de frecuencias frente a tamaños) y sus variaciones debidas a cambios físico-químicos, que condicionan la manera en que se produce la nucleación y crecimiento de framboides, aportan mucha información acerca de la historia de crecimiento de los mismos. Son numerosos los trabajos que relacionan las distribuciones de diámetros de framboides con las condiciones redox de formación (ver [apartado II.2.1](#)).

Por otro lado, la estrecha relación que existe entre texturas framboidales y actividad biológica convierte a estas texturas en potenciales bio/geomarcadores para ser utilizados como criterio astrobiológico de existencia de vida alrededor de rocas y sedimentos que desarrollan este tipo de morfologías en su interior, con aplicaciones en exploración planetaria (ver [apartado II.2.2](#)).

II.3.1 Distribuciones de tamaños cristalinos

II.3.1.1 Historia de nucleación y crecimiento

Las distribuciones de tamaños cristalinos contienen abundante información acerca de la historia de nucleación y crecimiento de los cristales. Dicha información puede obtenerse a partir del análisis de las formas que tienen las DTCs de la población de cristales estudiada y de los cambios que experimenta la varianza según aumenta la media del tamaño cristalino, es decir, según crecen los cristales. La forma de la DTC se desarrolla, en primer lugar, durante la nucleación, cuando se forman los cristales con tamaños igual o mayores que los del núcleo crítico y crecen en soluciones altamente sobresaturadas. Si la sobresaturación de la solución desciende a un nivel en el cual cesa la nucleación, la DTC continua desarrollándose mediante crecimiento cristalino en un sistema abierto sin nucleación adicional. La cinética para este crecimiento puede estar controlada tanto por lo rápido que crece la superficie cristalina con un aporte de nutrientes esencialmente infinito (cinética de crecimiento controlada por superficie) o puede estar limitada por la velocidad con la que los nutrientes se incorporan a la

superficie (cinética controlada por aportes). Según la sobresaturación se aproxima al equilibrio, los cristales menos estables se disuelven, produciendo material para el crecimiento de otros cristales de la misma fase mediante un proceso de maduración o *ripening*, modificando nuevamente, de este modo, la forma de la DTC (figura II.4).

Esta técnica de análisis de distribuciones de tamaños cristalinos fue desarrollada en la industria de la ingeniería química (Randolph y Larson 1971) y aplicada por primera vez a problemas geológicos por Marsh (1988), Cashman y Marsh (1988) y Cashman y Ferry (1988). Existen numerosas investigaciones y diversos modelos matemáticos que relacionan la historia de crecimiento cristalino y las formas de las DTCs resultantes. Sin embargo, la mayoría fallan a la hora de predecir tanto la historia de crecimiento de poblaciones cristalinas con distribuciones de tamaños con forma lognormal (las más comúnmente observada) como el comportamiento de la varianza frente al aumento de la media del tamaño cristalino (Eberl et al. 2002). Eberl et al. (1998; 2000) desarrollaron un método numérico y el programa de ordenador GALOPER, escrito mediante macros de Microsoft Excel, para la simulación del crecimiento de cristales con objeto de predecir las formas de las DTCs resultantes de diversos mecanismos de nucleación y crecimiento. GALOPER (acrónimo de *Growth According to the Law of Proportionate Effect and by Ripening*) ha sido usado para deducir la historia de crecimiento de una gran variedad de minerales en diversos ambientes geológicos (Eberl et al. 1998; Kile y Eberl 1999; Kile et al. 2000; Srodón et al. 2000; Bove et al. 2002; Castro et al. 2003; Kaneko et al. 2005), incluyendo cristales de greigita, magnetita y framboides de pirita producto de actividad bacteriana (Pósfai et al. 2001; Árato et al. 2005; Merinero et al. 2006a, 2008b).

Dicho método indica que las DTCs tienen tres formas básicas (figura II.3):

1. **Asintótica.** Las frecuencias de los tamaños son mayores en las clases de tamaños más pequeños y disminuyen exponencialmente según aumenta el tamaño.
2. **Lognormal.** Los logaritmos de los tamaños cristalinos tienen distribución normal, pero con concavidad positiva hacia los tamaños mayores.
3. **Maduración de Ostwald** (*Ostwald ripening*), conocida como forma universal o estado regular, con concavidad negativa hacia los tamaños más pequeños.

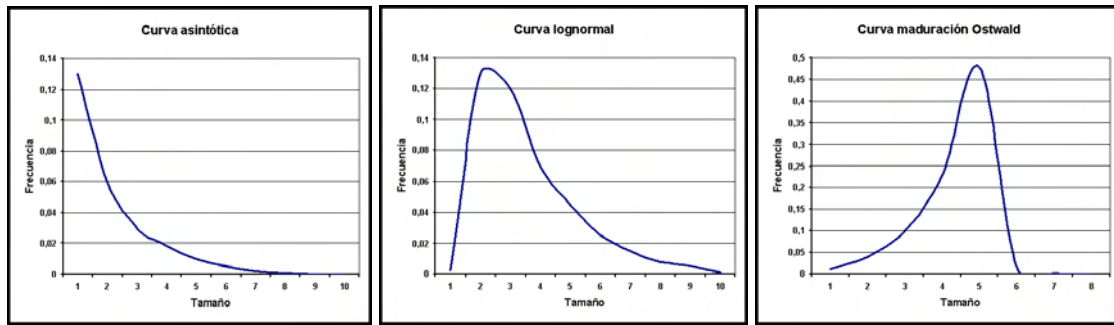


Figura II.3. Las tres formas básicas de las distribuciones de tamaños cristalinos: Asintótica, Lognormal y Maduración de *Ostwald*.

Estas tres formas básicas pueden relacionarse con cuatro procesos diferentes de crecimiento cristalino:

1. Velocidad de nucleación constante acompañada por crecimiento controlado por superficie, que genera una DTC con forma asintótica.
2. Velocidad de nucleación negativa acompañada por crecimiento controlado por superficie, que genera una DTC con forma lognormal.
3. Maduración de *Ostwald*, los cristales mayores crecen a expensas de los más pequeños (menos estables), generando una DTC con concavidad negativa.
4. Crecimiento controlado por aportes o transporte, durante el cual la velocidad está limitada por la actividad de los reactivos en la superficie del cristal y que, básicamente, conserva la forma de la DTC preexistente.

Las formas de las DTCs asintótica y lognormal pueden generarse matemáticamente por la Ley de Efectos Proporcionales (LEP). Esta ley afirma que la velocidad de crecimiento es directamente proporcional al tamaño lineal del cristal un número aleatorio de veces, es decir, la velocidad de crecimiento es dependiente del tamaño. Dicha ley ha sido contrastada en sistemas cristalinos tanto naturales como sintéticos, ajustándose bastante bien a las DTCs observadas en sistemas geológicos (por ejemplo, [Nordeng y Sibley 1996](#); [Kile y Eberl 1999](#); [Makowitz y Sibley 2001](#)). Según la LEP el crecimiento cristalino puede ocurrir en dos regímenes diferentes:

Primero, crecimiento dependiente del tamaño que tiene lugar en sistemas lejos del equilibrio. Este tipo de crecimiento se denomina controlado por superficie debido a que la velocidad de crecimiento solo está limitada por la velocidad con que puedan crecer los cristales, y no por la de incorporación de reactivos a la superficie (es decir,

existe un aporte ilimitado de reactivos). Este crecimiento proporciona un incremento exponencial en la media del tamaño cristalino y un incremento lineal en la varianza del tamaño según crecen los cristales. El crecimiento de cada cristal individual está gobernado por su tamaño (X_j) y una variable aleatoria (ε_j) que varía entre 0 y 1 y que es una indicación de la variabilidad del sistema:

$$X_{j+1} = X_j + \varepsilon_j X_j \quad (1)$$

En el programa GALOPER, la ecuación (1) se itera varias veces para cada cristal, denominándose ciclo de crecimiento a cada iteración. Después de varios ciclos implicando a muchos cristales, se obtiene una DTC con forma lognormal. El crecimiento según la LEP requiere un incremento exponencial en la cantidad de nutrientes según aumenta el número de ciclos de crecimiento (o el tiempo), demanda que rápidamente excede la capacidad del sistema para aportar reactivos. Por lo tanto, el crecimiento controlado por aportes comienza, presumiblemente, mientras los cristales están en el mismo rango de tamaño. Durante el crecimiento controlado por superficie, los cristales están sujetos tanto a crecimiento dependiente del tamaño (los cristales más grandes tienden a ser mayores) como a dispersión de tamaños (los cristales con el mismo tamaño inicial pueden crecer a velocidades diferentes). Ambos procesos están representados en el término $\varepsilon_j X_j$ de la ecuación, donde X_j implica dependencia del tamaño y ε_j expresa la dispersión.

Mientras que el crecimiento controlado por superficie produce una forma de la DTC lognormal, al añadir nuevos núcleos al sistema a velocidad constante según continua el crecimiento de acuerdo con la LEP, se desarrolla una DTC con forma asintótica. Cuando cesa la nucleación, la DTC con forma asintótica también puede evolucionar hacia una forma lognormal por crecimiento controlado por superficie en sistemas con velocidad de nucleación negativa. Durante este mecanismo, la nucleación disminuye progresivamente mientras que los cristales previamente nucleados continúan creciendo, lo que genera una DTC con formas pseudo-lognormal o lognormal. La aproximación de la DTC a una distribución lognormal pura depende de la duración del crecimiento posterior a la nucleación.

El segundo régimen para crecimiento dependiente del tamaño se produce por un mecanismo controlado por aportes. Los cristales crecen de acuerdo a una versión modificada de la LEP:

$$X_{j+1} = X_j + v_j \varepsilon_j X_j \quad (2)$$

Donde v_j es una fracción función del volumen disponible durante cada ciclo de crecimiento para cada cristal. Este tipo de crecimiento conduce a un descenso en la velocidad de crecimiento según aumenta el tamaño medio, permaneciendo constante la varianza y sin generar una DTC con forma distintiva, sino que preserva tanto la varianza como la forma relativa de la DTC previamente establecida. La forma se preserva porque el término ε_j es muy pequeño. Por lo tanto, aunque continúa el crecimiento dependiente del tamaño durante el crecimiento controlado por aportes, existe una pequeña tendencia para crecimiento por dispersión.

Por el contrario, las teorías tradicionales de crecimiento cristalino establecen que la velocidad de crecimiento es una función de la masa por unidad de área superficial y unidad de tiempo, asumiendo que dicha velocidad es independiente del tamaño del cristal. Esta aproximación está ejemplificada por la ley de McCabe ([McCabe 1929](#)), según la cual los cristales geoméricamente similares de la misma solución crecerán a la misma velocidad lineal. Es decir, se mantienen las diferencias de tamaño absolutas entre cristales según crecen, con la importante consecuencia de que la varianza disminuirá con el tiempo. Sin embargo, el crecimiento según la LEP controlada por superficie dice que la varianza del tamaño cristalino aumenta con el diámetro medio, debido a que el rango de posibles valores para ε_j permite una dispersión del tamaño cristalino. Por otro lado, el crecimiento según la LEP controlada por aportes dice que la varianza permanece constante durante el crecimiento.

Finalmente, de acuerdo con la teoría LSW ([Lifshitz y Slyozov 1961](#); [Wagner 1961](#)) se produce una DTC con forma cóncava negativa mediante maduración de *Ostwald* controlada por difusión. Durante este proceso, los cristales más pequeños se vuelven inestables debido a su alta energía libre superficial y a la disminución del nivel de sobresaturación de la solución, disolviéndose material que es utilizado por los cristales más grandes para su crecimiento. La velocidad de crecimiento global está determinada por la velocidad de aporte de reactivos a los cristales mayores (es decir, por la velocidad de disolución de cristales más pequeños).

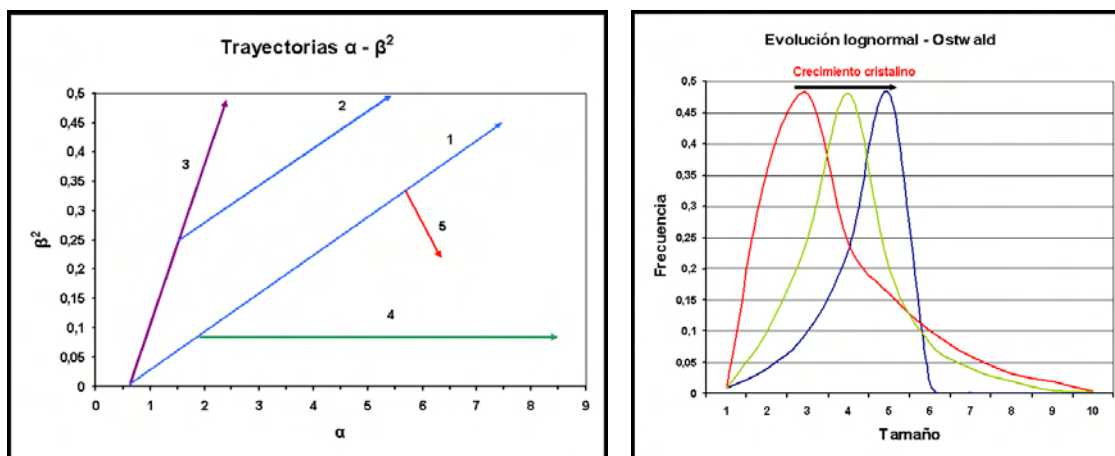


Figura II.4. A la izquierda, trayectorias teóricas en el espacio $\alpha = \beta^2$ (media y varianza de los logaritmos del tamaño de los cristales respectivamente) del programa GALOPER: 1 y 2 crecimiento en sistemas abiertos controlado por superficie (asintótica); 3 nucleación y crecimiento continuos; 4 crecimiento en sistemas abiertos controlado por aportes; 5 maduración de *Ostwald* (Eberl et al. 1998). A la derecha, evolución teórica desde una morfología lognormal a maduración de *Ostwald* por crecimiento en sistema cerrado.

II.3.1.2 Determinación de condiciones redox

La distribución de tamaños de framboides de pirita, o más exactamente, de diámetros de los mismos, se ha convertido en una herramienta muy utilizada por diversos autores para inferir las condiciones redox de formación (anóxicas o euxínicas frente a óxicas-subóxicas) en ambientes modernos y antiguos (Wilkin et al. 1996; 1997; Wignall y Newton 1998; Taylor y Macquaker 2000; Lyons et al. 2003; Bond y Wignall 2005; Wignall et al. 2005; Riquier et al. 2006; Merinero et al. 2008b).

La idea básica, desarrollada por Wilkin et al. (1996), se basa en la necesidad de especies, parcialmente oxidadas, que contengan azufre para el crecimiento de la pirita, hecho que tiene lugar cerca del límite redox. Por lo tanto, en sedimentos anóxicos situados bajo aguas óxicas o subóxicas, el aporte de los oxidantes necesarios para el crecimiento de la pirita tiene lugar por difusión o por perforaciones (bioturbación) desde zonas inferiores del sedimento donde se produce reducción de sulfatos. En columnas de agua euxínicas, solo es posible la formación de framboides en la zona situada inmediatamente por encima del límite redox (Wilkin et al. 1996; 1997; Wignall y Newton 1998; Wignall et al. 2005). En la columna de agua, las partículas de pirita caen sobre el fondo marino antes de que alcancen diámetros apreciables (solo se llegan a formar cristales euhedrales y framboides de unos pocos micrómetros de diámetro) sin observarse aumento de tamaño después de la deposición (Wilkin et al. 1996; 1997;

Wignall y Newton 1998). Por lo tanto, según estos autores, los framboides que se forman en sedimentos de cuencas euxínicas tienen una media y una varianza del tamaño menores que los que se forman en el interior de los sedimentos justo por debajo de aguas óxicas o subóxicas (ver figura II.5).

Además de inferir las condiciones redox a partir de la distribución de diámetros de framboides de pirita, Wilkin et al. (1996) llegan a las siguientes conclusiones sobre los tamaños de los framboides:

- No existe relación entre tamaños de framboides y profundidad de enterramiento en el sedimento.
- La distribución de diámetros de framboides es una propiedad primaria, adquirida durante la formación de los mismos, y se preserva con el paso del tiempo, resistiendo a los procesos diagenéticos.
- Los tiempos de crecimiento de la pirita framboidal son menores en condiciones euxínicas que óxicas.
- A partir de la velocidad de crecimiento en sedimentos anóxicos, se puede decir que el tiempo de crecimiento es inferior a 0,4 años.

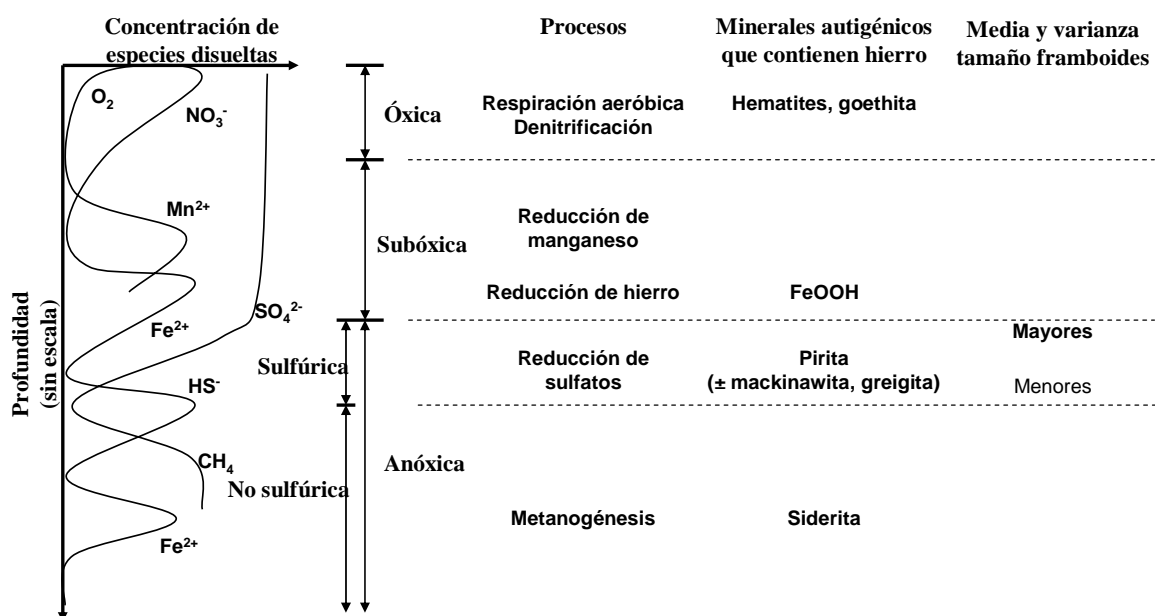


Figura II.5. Esquema de clasificación geoquímica para ambientes sedimentarios, con perfiles de concentración idealizados para especies disueltas en poros de agua con respecto a la profundidad (sin escala), y los minerales autigénicos que contienen hierro que deberían formarse en las respectivas zonas, incluyendo comparación de tamaños de framboides. Modificado de Roberts y Weaber (2005).

II.3.2 Consideraciones astrobiológicas

La Astrobiología es una ciencia relativamente reciente, que desde un enfoque multidisciplinar pretende averiguar nuevas claves sobre la vida, su origen y su distribución en el Universo. Uno de los principales objetivos de la misma es el desarrollo de métodos concluyentes para reconocer bioseñales y biomarcadores, así como entender las limitaciones espaciales, temporales, ambientales y químicas de los microorganismos extremófilos.

Uno de los aspectos más importantes de la Astrobiología es el mineralógico, ya que en ocasiones las bioseñales quedan registradas en forma de geomarcadores minerales, es decir, fases minerales para cuya formación han intervenido determinados procesos biogénicos. Entre ellas, los framboides de sulfuros y oxihidróxidos de hierro son las más estudiadas y utilizadas a la hora de interpretar las morfologías framboidales y otras agrupaciones esféricas de cristales presentes en sedimentos de la Tierra primitiva y en materiales de origen extraterrestre.

La importancia de las morfologías framboidales, desde el punto de vista de la investigación astrobiológica, se puede resumir en los siguientes puntos:

- La gran variedad de materiales extraterrestres en los que se presentan morfologías framboidales o similares: meteoritos, partículas de polvo cósmico, rocas marcianas, etc. (ver [apartado II.2.2.1](#)).
- Su utilización como geomarcador. La posible relación entre procesos biológicos y la formación de minerales con morfologías framboidales convierte a estas estructuras en potenciales geomarcadores (ver [apartado II.2.2.2](#)). Existen trabajos que relacionan el origen de la vida con la formación de framboides ([Russell y Hall 1997](#)).
- La aparición de morfologías framboidales en materiales asociados a ecosistemas extremófilos y que pueden considerarse análogos a otros existentes en cuerpos planetarios candidatos a albergar formas de vida primitiva (Marte, Titán, Io, etc.). Entre dichos ecosistemas, los más importantes donde aparecen minerales con morfologías framboidales son las emisiones submarinas tanto frías (*cold-seep*) como hidrotermales (ver [apartado I.2.3.3.1](#)).

II.3.2.1 Framboides en materiales extraterrestres

Las morfologías framboidales son comunes en minerales que aparecen en el interior de meteoritos, principalmente en condritas carbonáceas (Astafieva et al. 2004), aunque también se han encontrado este tipo de morfologías en micrometeoritos y partículas de polvo cósmico (Gounelle et al. 2005; Aléon et al. 2006), y en rocas de *Meridiani Planum*, Marte (Squyres et al. 2004).

Meteoritos, micrometeoritos y partículas de polvo cósmico

La magnetita con textura framboidal es típica de las condritas carbonáceas CI (Astafieva et al. 2004) y ha sido descrita en multitud de trabajos (ver apartado II.1.1). En estos casos la magnetita tiene morfologías esféricas y tamaños uniformes entre 0,1 y 1 μm formando, en algunos casos, agregados esféricos de mayor tamaño similares a framboides de pirita (Zolensky et al. 2002).

En micrometeoritos y partículas de polvo cósmico (meteoritos de tamaño menor a 1 mm y 50 μm respectivamente) también se ha descrito magnetita con morfologías semejantes a framboides (Gounelle et al. 2005; Aléon et al. 2006). La composición química y mineralógica de estas partículas son las típicas que presentan las matrices de las condritas carbonáceas (Aléon et al. 2006).

Aunque su pequeño tamaño dificulta mucho su estudio detallado, la importancia de los micrometeoritos y las partículas de polvo cósmico frente a los meteoritos se basa en dos razones muy importantes:

1. Los materiales más frágiles del Sistema Solar solo pueden ser recogidos en forma de polvo, ya que, debido a la gran velocidad de entrada, no llegan a sobrevivir al contacto con la atmósfera terrestre.
2. Su gran abundancia: representan la mayor parte de la materia extraterrestre que llega a la Tierra, por lo que constituyen una muestra mucho más representativa de los diferentes cuerpos del Sistema Solar que los propios meteoritos.

Pueden tener diferentes procedencias, incluyendo pequeños cuerpos del Sistema Solar: asteroides, cometas, meteoritos y cuerpos del cinturón de *Kuiper*; el medio interestelar templado en el que el Sol está actualmente incluido y las corrientes externas que llegan al Sistema Solar. La principal fuente de recogida de micrometeoritos, antes

de las misiones *Stardust* y *Hayabusa* que recogieron muestras del cometa *Wild 2* y del asteroide *Itokawa* respectivamente, son los casquetes polares y la estratosfera.

Tanto en el caso de meteoritos como en el de micrometeoritos y partículas de polvo cósmico, la formación de framboides de magnetita parece tener un origen secundario por alteración acuosa de sulfuros de hierro y níquel (pirrotina y pentlandita) con una textura similar (Zolensky y Thomas 1995; Dai y Bradley 2001; Genge et al. 2001; Zolensky et al. 2002).

Marte

En la formación *Burns* de *Meridiani Planum*, Marte, el MER (*Mars Exploration Rover*) *Opportunity* encontró hematites en afloramientos ricos en sulfatos, con morfologías perfectamente esféricas y tamaños y color muy similares entre ellas, es decir, con ciertas similitudes a la textura framboidal. Las rocas son areniscas formadas por la erosión y redeposición de minerales siliciclásticos de grano fino y evaporitas, siendo el más conocido la jarosita (sulfato de hierro y álcalis), identificada mediante espectroscopía *Mössbauer* (Christensen et al. 2004; Klingelhöfer et al. 2004; Elwood-Madden et al. 2004; Squyres et al. 2004), e interpretada como el resultado de la meteorización química de basaltos olivínicos por la acción de aguas ácidas (Clark et al. 2005; Squyres y Knoll 2005). La hipótesis más barajada es la formación de estas estructuras durante la diagénesis temprana, en una secuencia sedimentaria con influencia de aguas subterráneas y minerales disueltos que fluyeron a través de las rocas, provocando la precipitación de un grano mineral que creció con forma de esfera cementada en hematites (Squyres et al. 2004). Otros posibles orígenes relacionan estas estructuras con vidrio de impacto meteorítico (McCollom y Hynek 2005) y lapilli volcánico (Knauth et al. 2005).

Se han propuestos diversos análogos terrestres (entornos geológicos de nuestro planeta que por sus características peculiares se utilizan como modelos de exploración espacial) a *Meridiani Planum*, todos ellos con un importante papel de las aguas subterráneas, someras e hidrotermales, y una posible influencia biológica, en concreto la acción de microorganismos (Fairén et al. 2003; 2006; Chan et al. 2004; Martínez-Frías et al. 2004; 2006; 2007a; Ormö et al. 2004; Morris et al. 2005).

II.3.2.2 Los framboides como bio/geomarcadores

Los biomarcadores o marcadores biológicos son sustancias orgánicas complejas que se han originado a partir de organismos vivos y que están compuestas por carbono, hidrógeno y otros elementos (Simoneit 2002). Por lo tanto, los compuestos orgánicos abióticos no son biomarcadores ya que no se han originado a partir de la biosíntesis. Para referirse a los rasgos o conjunto de rasgos geológicos (mineralógicos, geoquímicos, metalogénicos, sedimentarios, etc.) que pueden ser utilizados como indicadores del ambiente y/o del proceso físico, químico o biológico que los ha formado se ha propuesto el término geomarcador (Martínez-Frías et al. 2007b). Solo a través de la combinación de ambos términos (bio y geomarcador) es posible el estudio paleoambiental de rocas y minerales de la Tierra primitiva y la exploración astrobiológica de materiales planetarios para diferenciar aquellas moléculas con un origen abiótico de aquellas generadas por organismos vivos (Martínez-Frías et al. 2007b).

Como se ha visto en apartados anteriores, existe una estrecha relación entre la actividad microbiana y la formación de framboides de pirita bajo ciertas condiciones ambientales, lo que convierte a estas morfologías en potenciales geomarcadores. Determinadas propiedades pueden ser utilizadas como características para distinguir framboides formados en condiciones biogénicas frente a otras totalmente abiogénicas:

- La forma de la distribución de diámetros, con rangos de variación de tamaños muy estrechos cuando se forman en condiciones biogénicas (Pósfai et al. 2001).
- La variabilidad de tamaños de los microcristales que forman la textura framboidal, ya que, en condiciones biogénicas, se forman muy pocos microcristales con tamaños grandes, siendo la variabilidad menor que la que presentan los microcristales de framboides con origen abiogénico (Popa et al. 2004).
- La conservación de material fósil en el interior de framboides, en concreto bacterias sulfato reductoras, en el interior de cristales de pirita framboidal (Schopf et al. 1965; Schieber 2002b).
- El fraccionamiento isotópico del azufre durante la formación de framboides de pirita es la propiedad más utilizada para determinar la influencia microbiana en dicho proceso. Por un lado, el fraccionamiento, en condiciones abióticas, de

azufre entre el SO_4^{2-} inicial y el FeS_2 final, se sitúa entre -12 y -22 ‰ (Fisher y Hudson 1985; Anderson et al. 1987; Ferris et al. 1989). Por otro lado, el fraccionamiento microbiano para la misma secuencia de formación se sitúa entre -40 y -60 ‰ (Kohn et al. 1998).

La magnetita framboidal presente en condritas carbonáceas ha sido utilizada como bio/geomarcador (Hoover et al. 2003; 2004; Astafieva et al. 2004; Hoover y Rozanov 2003).

Finalmente, es necesario destacar el papel que otorgan diversos autores a la pirita framboidal en la formación de estructuras protocelulares relacionadas con el origen de la vida (Russell y Hall 1997; Russell et al. 1998). Además, como se vio en el capítulo I, las emisiones submarinas (frías e hidrotermales) constituyen lugares únicos relacionados con el origen de la vida (Fortin et al. 1998) y con importantes procesos de biomineralización que quedan registrados en las rocas en forma, por ejemplo, de framboides de pirita y otros sulfuros.

III Marco geológico y geográfico del Golfo de Cádiz

III.1 Fisiografía y oceanografía del Golfo de Cádiz

El Golfo de Cádiz es una unidad oceanográfica del Atlántico Norte, cuyos límites norte, sur y este están bien definidos por las costas del suroeste de la Península Ibérica, el estrecho de Gibraltar y la costa atlántica de Marruecos respectivamente, mientras que el límite occidental queda definido por el meridiano 9°O (Batteen et al. 2000; Mauritzen et al. 2001). Los rasgos geográficos más llamativos son los cabos de Santa María, San Vicente, Gibraltar y *Beddouza* en Marruecos (figura III.1).

III.1.1 Dominios fisiográficos

El margen continental del Golfo de Cádiz se caracteriza por la existencia de tres dominios fisiográficos bien definidos: plataforma continental, talud continental y llanura abisal, careciendo de una marcada pendiente continental.

III.1.1.1 Plataforma continental

Al este del cabo de Santa María la plataforma continental es muy ancha (entre 30 y 50 km) y tiene una pendiente muy suave ($<0,3^\circ$), mientras que al oeste es muy estrecha (<15 km) y posee una pendiente media de $0,5^\circ$. En la zona del Estrecho de Gibraltar su anchura es todavía menor (<10 km). Se extiende hasta profundidades entre 120 y 140 metros, con un gradiente máximo de 2° y una anchura media de 7 km. Representa el borde de la última cuña progradacional durante el mínimo eustático de la última glaciación (Somoza et al. 1997; Hernández-Molina et al. 2000; Lobo et al. 2005). Se han distinguido varios tipos de morfologías básicas:

- Deposicionales: prodeltas y formas de fondo.
- Erosivas: terrazas, plataformas de abrasión y superficies de erosión.
- Neotectónicas: escarpes y resaltes morfológicos.

III.1.1.2 Talud continental

Es el dominio submarino más extenso con un relieve irregular que se divide a su vez en tres subdominios: superior, medio e inferior (Nelson et al. 1993, 1999; Baraza et al. 1999; Llave 2003; Maldonado et al. 2003).

Talud superior, situado a profundidades entre 130 y 400 m, posee una anchura media de 10 km (localmente hasta 420 km) y un pendiente entre 1° y 3°. Se reconocen cinco tipos de elementos morfológicos: deposicionales, erosivos (superficies erosivas, cañones submarinos y gullies), neotectónicos (deformación relacionada con diapiros y fracturas), gravitacionales (deslizamientos y depresiones) y de escape (*pockmarks*). Los cañones submarinos son más abundantes en la zona occidental (Faro, Lagos, Portimao, San Vicente, etc.), y no existen en la zona central.

Talud medio, localizado a profundidades entre 400 y 1200 m se caracteriza por una plataforma marginal extensiva (terrazza de escarpe) con una anchura máxima de 100 km y un gradiente bajo (entre 0,5° y 1°). La terraza de escarpe se ha generado por la configuración del frente externo Bético-Rifeño y el emplazamiento progresivo de la cuña alóctona desde el Mioceno medio en la parte oriental y central del margen (Medialdea et al. 2004). Son abundantes los depósitos contorníticos (Hernández-Molina et al. 2006) y las alineaciones de crestas con dirección NE-SO asociadas a estructuras diapíricas. También son comunes los rasgos morfológicos erosivos debidos a la circulación de la corriente de salida de aguas del Mediterráneo, formando valles y cañones submarinos. Sin embargo, los procesos más característicos que tienen lugar en el talud medio son los relacionados con el escape de fluidos y la formación de numerosas estructuras de fondo marino como volcanes y montículos de fango, *pockmarks*, y sobre todo las chimeneas de carbonatos estudiadas en esta tesis (ver apartado III.3).

Talud inferior, situado a profundidades entre 1200 y 4000 m, posee una pendiente entre 2° y 4°, y su anchura varía desde 50 km al noroeste a más de 200 km al sureste. Los principales elementos morfológicos identificados en este dominio son pequeñas depresiones (en forma de canales y pequeñas cuencas) y elevaciones irregulares. La transición con la llanura abisal es abrupta en la zona central, a 4800 m de profundidad, debido a la existencia de un escarpe tectónico con unos 600 a 700 m de relieve (Vázquez et al. 2004). La transición lateral tiene lugar entre 4300 y 4400 m de profundidad y está marcada también por un incremento abrupto de la pendiente.

III.1.1.3 Llanuras abisales

Se han identificado tres llanuras abisales (*Seine*, *Herradura* y *Tagus*) en la región externa del Golfo de Cádiz a más de 4300 m de profundidad, separadas por bancos submarinos (o montes submarinos) con orientaciones ENE. Las llanuras abisales de *Seine* y de *Herradura* están separadas por los montes submarinos de *Ampere* y *Coral Patch*, mientras que las llanuras de *Herradura* y *Tagus* están separadas por los bancos submarinos de *Gorringe* e *Hirondelle*.

III.1.2 Intercambio de aguas del mar Mediterráneo y el océano Atlántico

El Golfo de Cádiz conecta el Mar Mediterráneo con el Océano Atlántico y recibe el flujo de salida de agua marina del Mediterráneo a través del Estrecho de Gibraltar, jugando un papel importante en la circulación oceánica del Atlántico Norte y en el clima en general (Reid 1979; Price y O'Neil-Baringer 1994; Mauritzen et al. 2001).

El clima cálido y seco del Mediterráneo causa una fuerte evaporación en las aguas marinas que se vuelven más densas y salinas. El alto contraste de densidades entre estas aguas y las más frías y menos salinas del Atlántico Norte provoca un flujo de intercambio de dos capas a través del poco profundo y angosto Estrecho de Gibraltar: las aguas del Atlántico Norte fluyen hacia el este en superficie, y un volumen similar de agua del Mediterráneo fluye hacia el oeste, sobre el Golfo de Cádiz, en forma de corriente de alta velocidad por debajo de la anterior.

Este intercambio está modulado por las variaciones mareales (Candela et al. 1989; Bryden et al. 1994). Los rangos mareales en el Golfo de Cádiz superan los dos metros, mientras que en el Mar Mediterráneo el rango es menor de un metro, produciéndose un fuerte contraste de mareas en el estrecho de Gibraltar (Candela et al. 1990; García-Lafuente et al. 1999). En la mayoría de los ciclos mareales, se generan olas internas por la interacción del flujo mareal con los prominentes rasgos del fondo marino, particularmente el sill Camarinal.

Debido al considerable intercambio vertical entre las aguas de entrada del Atlántico con menor salinidad y las aguas de salida del Mediterráneo más saladas, la región situada en el interfaz, entre las dos corrientes opuestas, ha sido definida como una tercera capa con propiedades distintivas (Bray et al. 1995). Sin embargo, desde el punto de vista del intercambio de agua, el interfaz es la superficie de velocidad nula. Por lo tanto, es posible definir el interfaz como una superficie con una salinidad dada, cuya

profundidad media coincide con la velocidad cero ([Bryden et al. 1994](#); [García-Lafuente et al. 2000](#)).

La masa de agua del Atlántico Norte se presenta en forma de tres capas con diferente temperatura y salinidad:

1. Masa de agua Atlántica superficial, de unos cien metros de espesor. Es caliente (12-16 °C) y de baja salinidad. Debido al enfriamiento atmosférico, forma una termoclina estacional bien definida (5 °C/100 m) sobre la capa subyacente.
2. Masa de agua Central del Atlántico Norte, con un espesor de unos 600 m, más fría (8-12 °C) y con una mayor salinidad.
3. Masa de agua profunda del Atlántico Norte, que se sitúa a más de 1500 m de profundidad, tiene una temperatura entre 3 y 8 °C y mayor salinidad que las anteriores.

Por su parte el agua Mediterránea de salida se constituye por la mezcla de dos masas de agua: la Levantina intermedia (90%) y la profunda occidental Mediterránea, y se sitúa por debajo de las capas de agua del Atlántico Norte, con una temperatura de unos 13 °C y una mayor salinidad ([Gascard y Richez 1985](#); [Ochoa y Bray 1991](#)). Las propiedades de las masas de agua cambian a lo largo del Estrecho como resultado de la mezcla y la advección vertical ([Bray et al. 1995](#)).

A gran escala (escala horizontal de más de 20 km) la configuración de la plataforma y el talud continental del Estrecho de Gibraltar y el Golfo de Cádiz determina la trayectoria del flujo. La aceleración del flujo de la corriente es directamente proporcional a la pendiente del fondo marino, por lo que se hace muy grande en el talud, siendo la principal razón para que el intercambio de agua sea muy rápido.

A escala intermedia (escala horizontal de unos pocos kilómetros) el flujo de salida está dirigido por cañones y valles, ramificándose en algunos lugares. Una de las ramas discurre por el talud medio siguiendo la topografía del margen Ibérico, mientras que el resto discurren hacia el Atlántico Norte, unificándose de nuevo, cerca del cabo de San Vicente, en un único flujo que se extiende a una profundidad media de 1100 m formando una característica lengua de alta salinidad con importante influencia en la circulación oceánica del Atlántico Norte ([Reid 1979](#)).

A pequeña escala (escala horizontal de metros) la desigualdad del fondo es el factor que determina la erosión y el arrastre efectivos del flujo de salida. El flujo de agua Mediterránea de salida desempeña un papel muy importante en la sedimentación del talud continental del Golfo de Cádiz, especialmente a profundidades comprendidas entre 600 y 1200 m (Baringer y Price 1999).

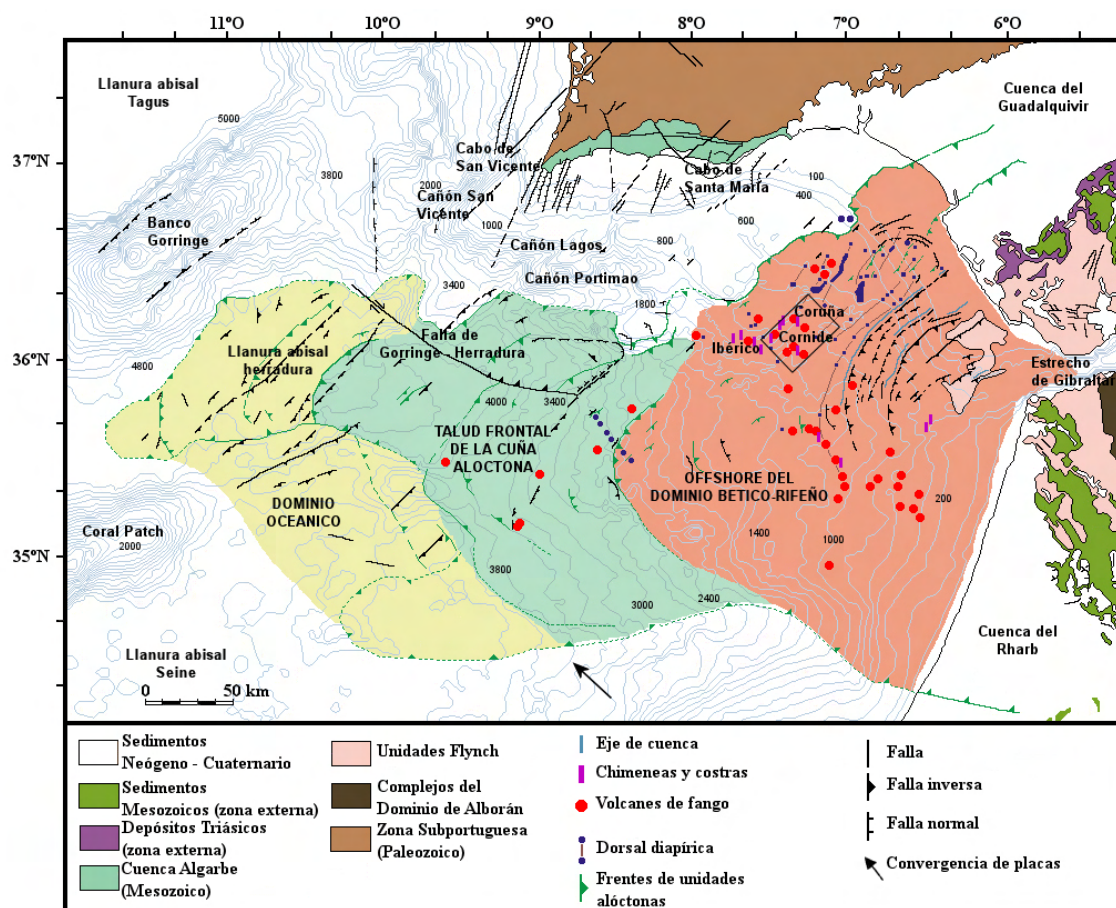


Figura III.1. Mapa geológico simplificado donde se observa la distribución de volcanes de fango y carbonatos autígenicos (chimeneas y costras) en relación con los principales rasgos geológicos y geográficos del Golfo de Cádiz reseñados en el texto. El rectángulo indica la zona de recogida de chimeneas que se amplía en la figura III.2. Modificado de Medialdea et al. (2004), y completado con datos de León et al. (2006); Niemann et al. (2006) y Hensen et al. (2007).

III.2 Geología del Golfo de Cádiz

III.2.1 Tectónica global

El Golfo de Cádiz posee una compleja geología caracterizada por la presencia del límite entre las placas de Eurasia y África, y del límite entre corteza oceánica y continental de los márgenes de África y de la Península Ibérica. A estos hechos hay que añadir la migración hacia el oeste del cinturón orogénico Bético-Rifeño, cuyo extremo más occidental (el arco de Gibraltar) se sitúa al noreste del Golfo de Cádiz.

El límite entre las placas de Eurasia y de África se extiende desde las Azores al mar Mediterráneo, entre la falla Gloria y el arco de Gibraltar. La actividad sísmica en el Golfo de Cádiz se caracteriza por la existencia de terremotos dispersos de profundidad somera a intermedia (Vázquez y Vegas 2000), por lo que es difícil establecer la ubicación exacta del límite de placas en esta zona. Diferentes soluciones de plano de falla (Grimison y Chen 1986; Buform et al. 1995; Jiménez-Munt y Negredo 2003) apoyan la existencia de una amplia zona transpresiva atribuible a la convergencia (2-4 mm/año) oblicua NO-SE iniciada durante el Mioceno superior (Dewey et al. 1989; Argus et al. 1989).

La mayor parte del Golfo de Cádiz está constituido por corteza continental que se adelgaza hacia el oeste (González-Fernández et al. 2001), encontrándose corteza oceánica en el Banco de *Gorringe* y las llanuras abisales de *Herradura* y *Seine* (Purdy 1975; Roeser et al. 2002).

Tras la apertura del Atlántico Central, la evolución geodinámica del Golfo de Cádiz está asociada a la convergencia N-S de las placas de África y Eurasia que tiene lugar entre el Oligoceno medio y el Mioceno superior. A partir del Mioceno superior cambia la dirección (NO-SE) y disminuye la velocidad de la convergencia (Dewey et al. 1989; Srivastava et al. 1990; Rosenbaum et al. 2002), permaneciendo estas características prácticamente invariables hasta la actualidad.

El desplazamiento y posterior colisión del Dominio de Alborán con el norte de África y el sur de Iberia durante el Mioceno inferior a medio, provocó el desarrollo del orógeno Bético-Rifeño, y el desplazamiento radial de grandes masas alóctonas sobre la cuenca del Guadalquivir (*foreland* de Iberia), la cuenca de Rharb (*foreland* del Norte de

África) y el Golfo de Cádiz (Flinch y Vail 1998; Torelli et al. 1997; Maldonado et al. 1999; Gràcia et al. 2003).

III.2.2 Unidades geológicas

Las principales unidades geológicas que rodean al Golfo de Cádiz son:

- La **Cuenca del Algarve**, de edad Mesozoica, perteneciente a la Zona Subportuguesa del Macizo Ibérico.
- El **Cinturón orogénico Bético-Rifeño**, que se extiende desde el sur de la Península hasta Marruecos a través del arco de Gibraltar.
- La **Cuenca del Guadalquivir** de edad Neógeno-Cuaternario.

La **Cuenca del Algarve** se extiende a lo largo del suroeste de la Península y el margen continental con una dirección E-O. El basamento de esta unidad está constituido por materiales del Devónico y el Carbonífero que pertenecen a la Zona Subportuguesa del Macizo Ibérico. El registro estratigráfico se extiende desde el Triásico superior al Cuaternario con un hiato que abarca desde el Cenomanense al Mioceno, aunque en algunos sondeos realizados sobre la plataforma continental se han encontrado sedimentos del Paleoceno y del Eoceno. La evolución de la Cuenca del Algarve se caracteriza por inversión tectónica Alpina de las estructuras extensionales del Mesozoico (Terrinha et al. 2002).

En sentido geográfico, la **Cordillera Bética** es el conjunto montañoso que se extiende, OSO al ENE, desde el Golfo de Cádiz hasta las costas meridionales de la Comunidad Valenciana. Queda limitada al sur por el litoral, y al norte por la depresión del Guadalquivir, el borde meridional de La Mancha y el extremo meridional de la Cordillera Ibérica. Desde el punto de vista geológico, hacia el oeste, el orógeno bético se extiende por debajo de las aguas atlánticas del Golfo de Cádiz, hacia el sur, por debajo del mar de Alborán. En el estrecho de Gibraltar se observa una continuidad estructural con la Cordillera Rifeña. Hacia el este, parte de las estructuras se continúan hasta las Islas Baleares.

La Cordillera Bética pertenece al Sistema Alpino del que constituye, junto con la Cordillera Magrebí, el segmento más occidental. Aunque posee algunas peculiaridades, la Cordillera Bética exhibe características típicas de las cordilleras del Sistema Alpino:

- Evolución preorogénica mesozoica caracterizada por una fuerte diferenciación de dominios paleogeográficos en relación con el desarrollo de una tectónica extensional.
- Estructura compresional fundamentalmente caracterizada por el apilamiento de unidades alóctonas.
- Procesos de metamorfismo dinamotérmico, en las Zonas Internas, con una primera etapa caracterizada por condiciones de alta presión y temperatura relativamente baja.

El cinturón Bético se subdivide en grandes unidades geológicas según criterios paleogeográficos y estructurales. Como es habitual en las cordilleras alpinas y en otras comparables, en la Cordillera Bética se distinguen dos grandes conjuntos estructurales yuxtapuestos:

- Las **Zonas Internas**, correspondientes a los Complejos del Dominio de Alborán, constituidas principalmente por rocas metamórficas del Paleozoico al Triásico.
- Desde el borde septentrional hacia el sur, las **Zonas Externas** (unidades Subbéticas), cuyos materiales mesozoicos (Triásico a Mioceno inferior) representan un paleomargen continental de la placa Ibérica incorporado posteriormente al cinturón y caracterizado por tectónica de piel fina.

Estos dos conjuntos no constituyen la totalidad de la Cordillera Bética. Existen en ella otros elementos cuya filiación paleogeográfica ha sido objeto de largas discusiones. Tal es el caso de las denominadas Unidades Alóctonas del Campo de Gibraltar y de la llamada Dorsal Bética. Se suelen considerar más afines a las Zonas Internas.

Las **Zonas Externas** están constituidas por depósitos del Triásico al Mioceno inferior despegados y cabalgados hacia el *foreland*. Las unidades Subbéticas están retrocabalgadas por las unidades del Flysch del Campo de Gibraltar, que contienen depósitos siliciclásticos del Cretácico al Mioceno, principalmente turbiditas. Estos sedimentos se depositaron en un canal profundo localizado entre el margen de Iberia y el Dominio de Alborán y posteriormente se trasladaron e incorporaron al cinturón del Arco de Gibraltar ([Azañón et al. 2002](#)). En el área del Golfo de Cádiz se han definido dos sectores dentro de las Zonas Externas ([Berástegui et al. 1998](#); [García-Castellanos et](#)

al. 2002): uno con afloramientos del Mesozoico-Cenozoico (Jurásico inferior a Cretácico superior-Paleoceno), y otro que se corresponde con el cuerpo que ha sido referenciado de manera tradicional como Olistostroma, Unidad Alóctona del Guadalquivir (Blankenship 1992) o, más recientemente, como Unidad Alóctona del Golfo de Cádiz (Medialdea et al. 2004) para evitar alusiones genéticas en el nombre.

Finalmente hay que mencionar la **Cuenca del Guadalquivir**, cuyo desarrollo culmina después del ciclo alpino, pero que tiene una génesis ligada a la Cordillera Bética, de la cual constituye la antefosa.

III.2.3 La Unidad Alóctona del Golfo de Cádiz (UAGC)

La UAGC se extiende desde la Península Ibérica y Marruecos a las llanuras abisales de Herradura y *Seine*, tiene forma de cuña y está constituida por un conjunto de láminas superpuestas. Cerca de la costa alcanza una anchura de 50 km y una potencia de 2-3 km (Flinch y Vail 1998).

El emplazamiento de la UAGC se produjo durante el Tortonense, es decir, hace entre 7,1 y 11,2 millones de años (Maldonado et al. 1999) como un prisma de acreción formado por la interacción del Dominio de Alborán con los márgenes pasivos de las placas Africana y Euroasiática (Flinch et al. 1996).

Las masas alóctonas están constituidas por dos unidades del Mioceno: M1 pre-olistostroma (Langhiense-Serravalliense y Tortonense inferior) y M2 (Tortonense superior) sin-olistostroma (Maldonado et al. 1999). También existen fragmentos de rocas del Mesozoico y materiales plásticos del Triásico e incluso unidades del Cenozoico inferior (Maestro et al. 2003). Sobre la plataforma continental y el talud superior se produce el cabalgamiento de la unidad M1, compuesta por arcillas plásticas margosas grises y verdes, responsable del diapirismo margoso del Golfo de Cádiz.

La UAGC comprende tres dominios ([Medialdea et al. 2004](#)) de acuerdo con sus características tectónicas, sísmicas y estructurales, con evolución progresiva de las mismas entre cada uno de ellos:

- El **dominio oriental** (*offshore* del Dominio Bético-Rifeño) representa la extensión hacia el mar del frente Bético-Rifeño, y se sitúa como un cabalgamiento por encima de los márgenes del Mesozoico del sur de Iberia y del norte de África. Presenta láminas alóctonas cabalgantes que se desarrollaron como resultado del emplazamiento del frente orogénico sobre el margen continental proximal, y que colapsaron posteriormente a lo largo de despegues debidos a la migración gravitacional hacia el mar.
- El **dominio central** contiene la transición entre corteza continental y oceánica. El basamento acomoda la deformación compresiva (Mioceno superior-Actualidad) mediante varios cabalgamientos y la falla de *Gorringe*-Herradura. Las láminas alóctonas se emplazaron por un mecanismo que combina deslizamientos gravitacionales de masas y colapso a lo largo del talud, y fueron posteriormente reactivadas tectónicamente.
- El **dominio occidental** corresponde a la corteza oceánica Africana. Está afectado por un régimen compresivo generalizado lo que genera numerosos cabalgamientos entre la cobertera sedimentaria y el basamento oceánico. Las cuñas alóctonas representan la extensión distal de la UAGC sobre la corteza oceánica, con una mezcla del carácter alóctono/para-autóctono.

III.3 Estructuras de fondo marino debidas a la emisión de fluidos ricos en metano

En el talud continental del Golfo de Cádiz, y más concretamente en el dominio oriental de la Unidad Alóctona del Golfo de Cádiz, se ha detectado la presencia de hidratos de gas y de distintas estructuras relacionadas con la emisión de fluidos y fangos fluidificados ricos en hidrocarburos, especialmente metano (Díaz del Río et al. 2003; Pinheiro et al. 2003; Somoza et al. 2003; León et al. 2006; Niemann et al. 2006).

Estas estructuras han sido clasificadas en tres tipos por León et al. (2006):

1. Volcanes de fango con hidratos de gas (Ivanov et al. 2000; Mazurenko et al. 2002; Somoza et al. 2000, 2003; Niemann et al. 2006; Stadniskaia et al. 2006).
2. Carbonatos autigénicos en forma de montículos, chimeneas y costras (Díaz-del-Río et al. 2003; León et al. 2007; Merinero 2005; Merinero et al. 2006c, 2008a).
3. Estructuras de colapso en forma de cráter o *pockmarks* (Baraza y Ercilla 1996; Somoza et al. 2000, 2003; León 2005).

Los volcanes de fango (ver apartado I.2.4) son edificios en forma de cono formados por episodios de emisión de flujos de brechas de fango intercalados con depósitos de corrientes profundas. Hasta la fecha se han descubierto más de 25 volcanes y se les han asignado nombres en memoria de investigadores fallecidos (Ginsburg y Baraza), o de lugares de investigación (Faro, Cibeles, Almazán, La Coruña, San Petersburgo). Alcanzan alturas entre 150 y 300 m y diámetros entre 800 y 2500 m. Poseen estructuras de desgasificación, un fuerte olor a sulfuro de hidrógeno y fauna quimiosintética asociada, además de costras y planchas de carbonatos alrededor formadas, posiblemente, por emisiones difusas de poca velocidad durante periodos de inactividad o incluso durante la expulsión de fango.

Los carbonatos autigénicos presentan formas aplanadas (costras y planchas) y cilíndricas (chimeneas). Se han formado mediante procesos de oxidación anaeróbica de metano por mediación de arqueas y bacterias sulfato reductoras, que favorecen la precipitación de carbonatos y sulfuros de hierro (ver apartado I.2.3).

Se han observado más de 400 estructuras en forma de cráter en el campo TASYO. Alcanzan diámetros entre 500 y 3000 m con taludes escarpados con 12°-35° de pendiente.

Los principales mecanismos expuestos para explicar las emisiones ricas en hidrocarburos se basan en factores tectónicos y climáticos/oceanográficos ([Gardner et al. 2001](#); [Maestro et al. 2003](#); [Somoza et al. 2003](#); [León et al. 2006](#)) en respuesta a:

1. Convergencia NO-SE entre las placas de África y Eurasia.
2. Avance gravitacional de las unidades alóctonas de evaporitas y arcillas, debido al empuje hacia el oeste del cinturón orogénico Bético-Rifeño.
3. Incremento de la carga sedimentaria en las unidades alóctonas debido a las fluctuaciones del nivel de mar durante los periodos glaciales/interglaciares.
4. Desestabilización masiva de hidratos de gas por calentamiento debido a la influencia térmica de la corriente marina de salida del Mediterráneo.

Todos estos factores generan una sobrepresión en las unidades plásticas, principalmente las margas del Mioceno inferior-medio, que se resuelve mediante la migración de fluidos y fangos fluidificados a través de fallas y fracturas, con posterior emisión hacia el exterior de los mismos y la formación de estructuras en el talud continental ([Somoza et al. 2003](#)).

III.3.1 Campos de chimeneas de carbonatos en el Golfo de Cádiz

El Golfo de Cádiz contiene la mayor acumulación conocida hasta la fecha de chimeneas de carbonatos asociados a emisiones frías de metano (ver [figura III.2](#)). Su descubrimiento fue reportado por [Somoza et al. \(2000\)](#), siendo objetivo de numerosas campañas oceanográficas. Los campos donde se han observado y recogido chimeneas están asociados a volcanes de fango y pueden agruparse como sigue ([Díaz del Río et al. 2003](#)):

1. **El campo DIASOM**, formado por varios montículos alineados. El montículo Ibérico fue el primero en ser descubierto durante la campaña Anastasya 2000, recogiendo chimeneas a profundidades que oscilan entre los 850 y los 1100 m. Fue explorado intensamente durante la campaña Anastasya 2001, descubriéndose un gran número de chimeneas en otros montículos (Cornide, Arcos y La Coruña) a profundidades que oscilan entre los 920 y 1100 m.
2. **El campo TASYO**, con muchas emisiones fluidas, estructuras de colapso en forma de cráter y volcanes de fango. Se han recogido varias chimeneas cilíndricas de pequeño tamaño asociadas con costras carbonatadas a lo largo de los flancos del volcán de fango Hespérides (mayor estructura del campo) a profundidades entre 750 y 900 m.
3. **El campo de la Cuenca del Guadalquivir**, relacionado con los diapiros salinos del Triásico. No se ha estudiado de manera exhaustiva, aunque se recogió una chimenea a una profundidad de unos 514 m.
4. **El campo oriental de Marruecos**, con volcanismo de fango ([Ivanov et al. 2000](#); [Gardner 2001](#)) localizado dentro de la zona Diapírica del Triásico de la UAGC. Aunque no se ha sido investigada exhaustivamente, se encontraron chimeneas en forma de seta a profundidades de unos 450 m.

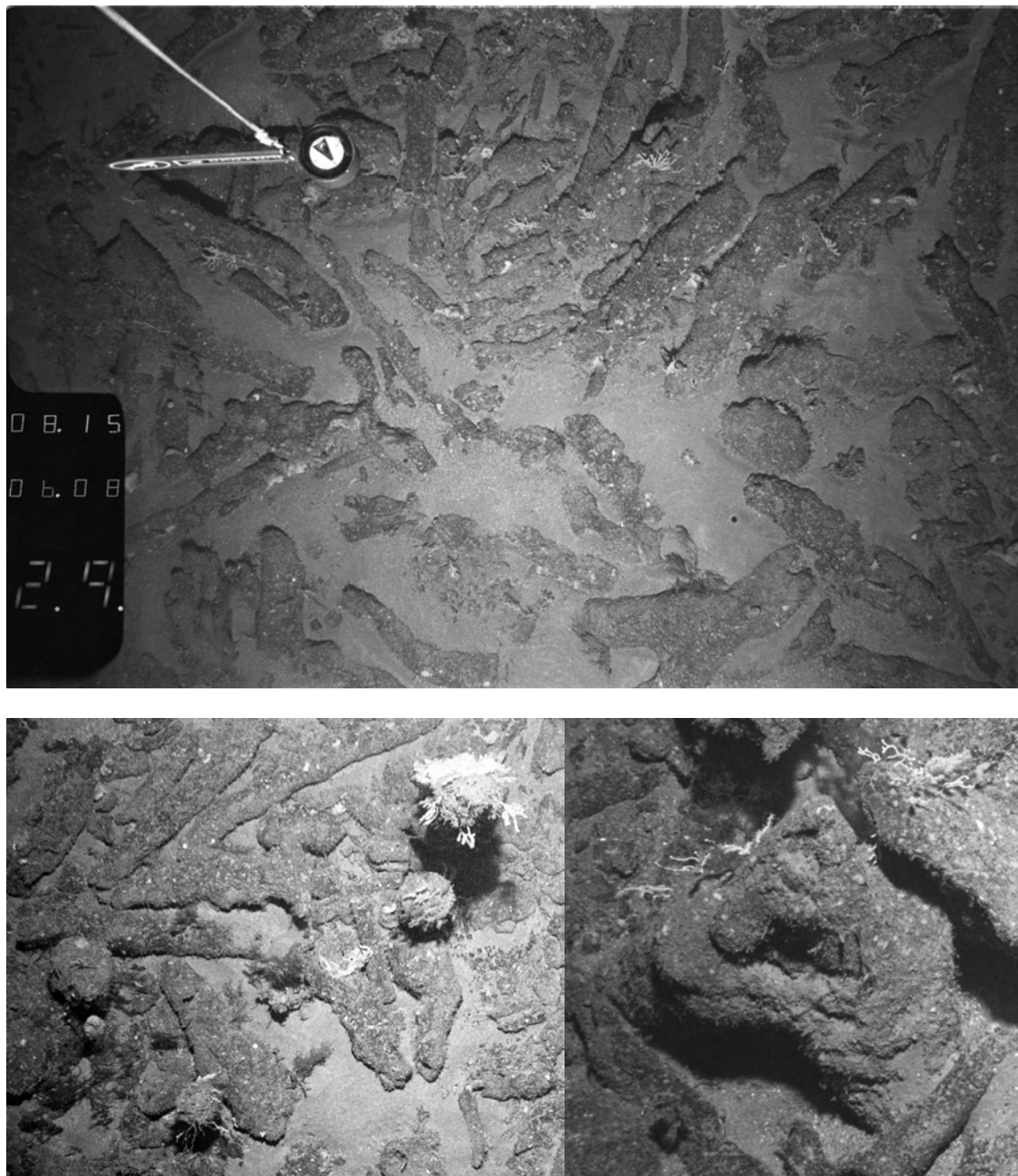


Figura III.2. Fotografías del fondo marino del Golfo de Cádiz donde se aprecia la gran cantidad de chimeneas, algunas de ellas en posición vertical (detalles en las fotografías inferiores).

III.3.1.1 Chimeneas de carbonatos del campo DIASOM

Todas las muestras estudiadas en esta tesis provienen del campo DIASOM. Es una altura estructural prominente con pendientes escarpadas de hasta 25° de inclinación y crestas irregulares. Dentro del mismo se encuentra una alineación de montículos en forma de cono, con orientación NE-SO, en el borde norte del valle de Cádiz, el canal de salida de mayor tamaño de la corriente submarina de salida del Mediterráneo. Los materiales que forman las estructuras del campo DIASOM son margas plásticas del Mioceno inferior a medio (Somoza et al. 2003). Varias fallas con orientación NO-SE dividen el alineamiento en varios segmentos, controlando la ubicación de los volcanes de fango activos en el margen marroquí del Golfo de Cádiz (Gardner et al. 2001).

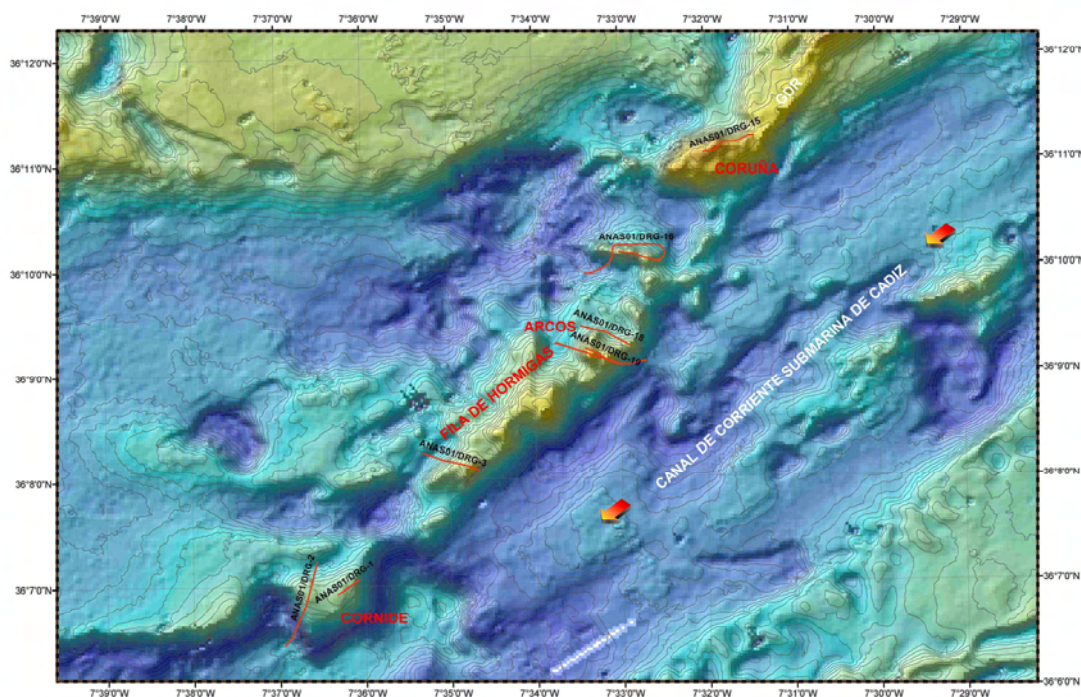


Figura III.3. Batimetría multihaz detallada de los montículos Cornide, Coruña y la alineación de montículos Fila de Hormigas, donde se puede observar la localización de las dragas efectuadas durante la Campaña Anastasya 2001 a bordo del B/O Cornide de Saavedra, donde se recogieron multitud de chimeneas carbonatadas (Díaz-del-Río et al. 2003; Merinero 2005, Merinero et al. 2006c, 2008a).

Durante la Campaña Anastasya 2000 se obtuvieron las primeras muestras de chimeneas en el montículo Ibérico (Somoza et al. 2000). Se trata de una estructura en forma de cono situada a 870 m de profundidad y con una altura de 165 m, caracterizada por un perfil asimétrico de laderas escarpadas con inclinaciones entre 22°-25° y 12°-15° en sus flancos norte y sur respectivamente.

En la Campaña Anastasya 2001 se investigó con más intensidad el campo DIASOM, lo que proporcionó nuevas muestras de chimeneas obtenidas en tres lugares diferentes, en concreto los montículos denominados Cornide, Arcos y La Coruña (figura III.3).

Cornide es el rasgo morfológico de mayor tamaño del campo. Tiene una cima aplanada situada a 950 m de profundidad, una altura de 230 m y flancos escarpados (hasta 30° de pendiente). Se realizaron observaciones de las laderas de este montículo mediante cámaras submarinas, descubriéndose una alta densidad de chimeneas situadas sobre el fondo marino, aunque alguna de ellas sobresalía en posición vertical (figura III.2).

Arcos es uno de los pequeños montículos en forma de cono localizado a lo largo de la alineación de Fila de Hormigas. Está situado a una profundidad de 850 m, tiene una altura de 200 m y presenta flancos escarpados (hasta 35° de pendiente). También se observó la existencia de numerosas chimeneas cilíndricas a lo largo de sus flancos.

La Coruña es el rasgo más occidental del campo DIASOM, y muestra características similares a la estructura Cornide: cima aplanada y flancos escarpados. Está situado a 820 m de profundidad con una altura de 210 m por encima del fondo marino. Las dragas efectuadas por la cima de esta estructura proporcionaron muchas chimeneas.

IV Metodología de trabajo y técnicas de estudio

IV.1 Recogida, selección y clasificación de muestras

Como se vio en el [apartado III.3.1.1](#), todas las muestras estudiadas se recogieron en el campo de chimeneas DIASOM, y se corresponden con parte del material obtenido durante las campañas oceanográficas Anastasya 2000 y 2001.

IV.1.1 Campañas oceanográficas de recogida de muestras

Durante varios años se han realizado campañas oceanográficas de investigación del talud continental del Golfo de Cádiz gracias al Acuerdo Bilateral de Cooperación Científica entre Portugal y España que contó con la colaboración de la Universidad del Algarve, la Universidad de Aveiro y el Instituto Geológico y Minero de Portugal junto con el Instituto Español de Oceanografía, el Instituto Geológico y Minero de España y la Universidad de Cádiz.

Tras las primeras campañas oceanográficas realizadas sobre la plataforma y el talud superior, desde el Estrecho de Gibraltar hasta el Cabo de San Vicente, se realizó la Campaña Anastasya 99/09 de prospección sísmica monocal de media resolución, a bordo del B/O Cornide de Saavedra, en la que se estudió el talud superior y medio, detectándose que una inmensa superficie del fondo estaba saturada de hidratos de gas y ocupada por numerosas estructuras relacionadas con los escapes de fluidos ricos en hidrocarburos (ver [apartado III.3](#)). En el año 2000 se realizó una nueva prospección, a bordo del BIO Hespérides, utilizando tecnología de última generación consistente en sonda multihaz y sísmica de muy alta resolución, gracias a la cual se localizaron un gran número de volcanes de fango y otras estructuras sobre el fondo marino, así como grandes deslizamientos de sedimentos. Se realizó una detallada cartografía del fondo marino mediante una sonda multihaz montada sobre el casco del buque (sistema SIMRAD EM12S-120) capaz de registrar detallados datos batimétricos y del fondo marino con una alta resolución de decenas a centenas de metros en la horizontal y menos de 5 metros en la vertical. Dicho sistema opera a una frecuencia de 13 kHz y usa 81 haces dispuestos en 120° para obtener una imagen del fondo marino 2,5 veces la profundidad del agua. Los datos sísmicos obtenidos con la eco-sonda TOPAS (*Topographic Parametric Sound*) permitieron identificar con alta reflectividad los

montículos relacionados con la emisión de fluidos submarina. Estos montículos sirvieron de objetivo para las campañas Anastasya realizadas en 2000 y 2001 a bordo del B/O Cornide de Saavedra. Entre los métodos de investigación utilizados en estas campañas destaca el uso de cámaras submarinas, dragas de arrastre y testigos de gravedad.

Tabla IV.1. Resumen de recogida de chimeneas durante las campañas Anastasya 2000 y 2001

| Campaña | Draga | Localización | Profundidad (metros) | Número de chimeneas |
|-----------------------|--------------|---------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Anastasya 2000 | 10 | Ibérico | 870-950 | Más de 70 |
| Anastasya 2001 | 1 | Cornide | 920-1145 | 15 |
| Anastasya 2001 | 2 | Cornide | 920-1145 | Más de 60 |
| Anastasya 2001 | 15 | Coruña | 814 | 3 + fragmentos |
| Anastasya 2001 | 18 | Arcos | 880 | Más de 30 |
| Anastasya 2001 | 19 | Arcos | 880 | 1 |

Las muestras se recogieron con una draga de arrastre, de boca rectangular, consistente en un cajón de acero con bordes externos cortantes unido a una red resistente que va arrastrándose por el fondo marino, y que se remolca por la popa del buque (ver [figura IV.1](#)). La red está protegida en todo su perímetro por un recubrimiento resistente de cuero, que evita desgarres en su arrastre sobre fondos irregulares y punzantes. La draga recoge las muestras que encuentra a su paso por la superficie. En la campaña de 2000 se hicieron 12 arrastres de los cuales solo en uno se obtuvieron muestras de chimeneas. En el resto se obtuvieron multitud de muestras de costras carbonatadas, rocas, muestras de fango y gran cantidad de organismos bentónicos. En la campaña de 2001 se realizaron 20 arrastres, de los cuáles en seis se obtuvieron muestras de chimeneas (ver resumen en [tabla IV.1](#)). El resto de material es similar al recogido en la campaña del año 2000. También se utilizaron testigos de gravedad estándar de tres metros de longitud para obtener muestras del sedimento fangoso que acompañaba a las chimeneas. Con una cámara submarina se obtuvieron fotografías en blanco y negro (*Kodak TRI X*) y diapositivas en color (*Kodak ECKTACHROME*) siguiendo trayectorias previamente establecidas. El equipo fotográfico consistía en una cámara submarina BENTHOS para gran profundidad, sostenida por un soporte que llevaba incorporada una brújula y un foco de luz.



Figura IV.1. Fotografías de la draga de arrastre en su recogida por la popa del buque y su vaciado en la cubierta.

IV.1.2 Selección de muestras y descripción en muestra de mano

Las muestras recogidas se etiquetaron y almacenaron en el Centro Oceanográfico de Málaga, situado en Fuengirola (ver [figura IV.2](#)). Una vez allí se efectuó una descripción más exhaustiva clasificando las muestras por draga de arrastre, campaña y tamaño de las mismas. Esto permitió obtener una visión global de las muestras para realizar una selección lo más representativa posible.

A partir de la observación en muestra de mano, se establecieron dos tipos de chimeneas: un primer tipo con colores más claros, aspecto más carbonatado y menor contenido en hierro; un segundo tipo, con más cantidad de muestras y diferentes morfologías, colores ocre oscuros en su parte externa y un mayor contenido en hierro. Puesto que uno de los objetivos del trabajo de investigación era la caracterización de minerales de hierro se eligieron principalmente muestras del segundo tipo.



Figura IV.2. Fotografía del proceso de clasificación y etiquetado de muestras en el Centro Oceanográfico de Málaga.

El segundo criterio de selección fue obtener la mayor representatividad geográfica: se eligieron muestras de diferentes dragas, en concreto de cinco de las seis dragas ([tabla IV.1](#)) que habían proporcionado chimeneas, teniendo en cuenta que en la sexta solo se obtuvo un ejemplar. El último criterio de selección fue conseguir la mayor representatividad morfológica.

Una vez realizada la selección de muestras, el siguiente trabajo consistió en una descripción detallada y una amplia sesión fotográfica recogiendo los rasgos más destacables de cada muestra. La información de cada chimenea se introdujo en una ficha (ver [anexo I](#)) que refleja todos los datos necesarios antes de realizar un estudio más detallado:

1. Identificación de chimenea y del lugar donde fue recogida
 - a. Campaña y buque oceanográfico
 - b. Número de draga
 - c. Unidad volcánica o fisiográfica asociada
 - d. Situación (coordenadas)
 - e. Número de muestra asignada durante la campaña
 - f. Identificador largo de muestra (campaña-draga-muestra-número secuencial)
 - g. Identificador corto de muestra (número secuencial-draga-campaña)
 - h. Alias
 - i. Peso
 - j. Ubicación de la muestra
2. Descripción morfológica
 - a. Tipo morfológico
 - b. Tipo de chimenea
 - c. Conducto
 - d. Protuberancias
 - e. Conductos secundarios
 - f. Conductos principales
3. Medidas de conductos principales y secundarios si los hay
 - a. Longitud
 - b. Diámetro externo en la zona superior y la inferior
 - c. Diámetro interno en la zona superior y la inferior
 - d. Espesor de la pared, en la zona superior y la inferior
4. Descripción de la superficie externa y de la interna en aquellas que pudo observarse
 - a. Color
 - b. Relleno interno
 - c. Vesiculación
 - d. Bioturbación
 - e. Colonización
 - f. Grietas y cicatrices de fracturas
5. Descripción general y datos a tener en cuenta en posteriores observaciones
6. Esquema gráfico de la chimenea

IV.2 Técnicas minerales

Después de describir las chimeneas en muestra de mano, se realizaron cortes longitudinales (paralelos al conducto), y transversales (perpendiculares al conducto), obteniéndose varias láminas delgadas de cada chimenea para su estudio mediante microscopía óptica y electrónica.

Las láminas delgadas pulidas se identificaron según el número asignado a cada chimenea y el tipo de corte realizado. Además, se tuvo en cuenta la situación de conductos y paredes, así como la dirección del posible flujo a través de la chimenea.

IV.2.1 Microscopía óptica de luz transmitida y reflejada

El primer estudio de láminas delgadas se efectuó mediante microscopía óptica de luz reflejada y transmitida en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Complutense de Madrid y en el Centro de Astrobiología del CSIC-INTA.

Mediante microscopía de luz transmitida se estudió la petrografía de las chimeneas con especial atención a las fábricas características de carbonatos, estableciendo los porcentajes de los principales componentes mediante contaje modal.

Las diferentes texturas de sulfuros y oxihidróxidos de hierro se estudiaron mediante microscopía de luz reflejada, realizando la selección de las mismas para su estudio mediante microscopía electrónica.

IV.2.2 Microscopía y microsonda electrónica

Las texturas de sulfuros y oxihidróxidos de hierro seleccionadas mediante microscopía óptica se estudiaron más detalladamente mediante microscopio electrónico de barrido y microsonda electrónica (estudio textural y mineralógico), realizándose una selección más pormenorizada de texturas para su análisis geoquímico.

Los análisis geoquímicos puntuales se realizaron mediante microsonda WDS (EPMA, *Electrón Probe Micro Analyzer*) marca JEOL modelo *Superprobe* JXA-8900M ubicada en el Centro de Microscopía Electrónica Luís Brú de la Universidad Complutense de Madrid y equipada con cuatro espectrómetros de dispersión de longitud de onda (4 canales) donde se alojan los siguientes cristales:

- Canal 1: TAP y LDE2.
- Canal 2: PETJ y LIF.
- Canal 3: PETJ y LIF.
- Canal 4: PETJH y LIFH.

Los análisis se realizaron con una diferencia de potencial de 20 kV, una intensidad de corriente de 50 nA, con haz enfocado y tiempos de medida variables, según elementos, entre 10 y 20 segundos en la posición del pico y entre 5 y 10 segundos en la de cada background. Las correcciones de las intensidades se realizaron por matrices tipo ZAF. Se utilizaron patrones comerciales certificados y contrastados pertenecientes al Centro de Microscopía Electrónica.

En cada análisis se obtuvieron resultados de los siguientes elementos: Mg, Mn, P, Pb, As, Fe, Ca, S, Al, Co, Ti, Mo, Si, Cu, V, Si y Zn. Además, se realizaron fotografías (electrones retrodispersados y secundarios) de cada textura estudiada para, posteriormente, efectuar medidas de tamaños de microcristales, framboides, multiframboides, caras en cristales facetados y de los conjuntos de cristales y texturas.

Finalmente, se realizaron mapas de distribución de determinados elementos en las texturas más complejas para estudiar la relación entre mineralogías, morfologías, hábitos y elementos.

IV.2.3 Distribución de tamaños de framboides y cristales euhedrales

A partir de imágenes digitalizadas obtenidas en el microscopio electrónico de barrido, se midieron las dimensiones de cristales y framboides usando el programa *Jasc Paint Shop Pro* versión 9. Para ello se trazaron elipses que se ajustaban a las proyecciones bidimensionales de los cristales y framboides. Se tomaron como longitud y anchura de los cristales los ejes mayor y menor de la elipse que mejor se adaptaba a los mismos. Los errores, debidos a la incertidumbre del uso de datos bidimensionales para orientaciones desconocidas de cristales tridimensionales y a la aproximación de cristales irregulares mediante elipses, son pequeños y los datos obtenidos permitieron realizar una evaluación estadística consistente de las distribuciones de tamaños de cristales y framboides.

A partir de estas medidas se obtuvieron las distribuciones de tamaños (DTC) de todas las muestras seleccionadas utilizando intervalos de clases entre 50 y 300 nanómetros (0,5 y 3 μm) y se compararon con las curvas lognormales teóricas. Se calcularon los siguientes estadísticos para cada población de cristales:

- Número de medidas.
- Media, moda, mediana, varianza y desviación típica.
- Mínimo, cuartiles 1, 2, 3 y 4 (máximo).
- Intervalo de clase: que sea menor que las tres octavas partes de la desviación típica y que existan al menos 10 intervalos con al menos 5 casos por intervalo de clase.
- Media (α) y varianza (β^2) de los logaritmos naturales de los tamaños, siendo $f(X)$ la frecuencia del intervalo de clase X :

$$\alpha = \sum \ln(X)f(X)$$

$$\beta^2 = \sum [\ln(X) - \alpha]^2 f(X)$$

Se analizó la forma de cada DTC comparándola con las tres formas básicas (ver [apartado II.2.1.1](#)). Posteriormente se estudió la evolución de α y β^2 en un gráfico donde se enfrentan los valores de poblaciones similares. El parámetro α es una función del tamaño medio de la población, mientras que β^2 es una función de la forma de la DTC ([Eberl et al. 1998](#)).

A continuación se realizaron simulaciones con el programa GALOPER (*Growth According to the Law of Proportionate Effect*) con las siguientes condiciones comunes de partida:

Sistema abierto:

- Diámetro de partida: 1 nanómetro.
- Número total de cristales: 1001.
- Variación para ε : entre 0 y 1.
- Forma de los cristales: esféricos.

Sistema cerrado:

- Maduración de *Ostwald* controlada por difusión con auto avance del diámetro crítico.
- Forma de los cristales: esféricos.
- Sin fracción disuelta previamente.
- No contar cristales menores de 0,5 nanómetros.

Para cada simulación se eligió un mecanismo inicial de nucleación hasta obtener una muestra con buenos estadísticos. Se prosiguió el crecimiento en sistema abierto pasando posteriormente a sistema cerrado según el análisis previo de formas de las DTC y la variación de α y β^2 .

Finalmente, se compararon las distribuciones de tamaños observadas con las distribuciones simuladas. Dicha comparación se realizó usando el test- χ^2 . Cuando se obtuvieron niveles de significado mayores que el 1%, entonces se pudo concluir que las muestras observada y simulada son equivalentes y que las diferencias existentes solo se deben a fluctuaciones estadísticas, aceptándose las hipótesis de crecimiento simuladas.

IV.3 Técnicas geoquímicas de roca total

IV.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La mineralogía global se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) usando el método del polvo cristalino. El equipo empleado fue un difractómetro con radiación $\text{CuK}\alpha$ (*Philips* PW-1700) con monocromador de grafito y rendija automática, del Instituto Geológico y Minero de España. Se utilizó el software ADP de *Philips* y la base de datos ICDD. Las muestras se molieron en mortero de ágata hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior a 0,0074 mm. Las condiciones de medida se recogen en la [tabla IV.2](#):

Tabla IV.2. Condiciones de medida del equipo de difracción de rayos X.

| | |
|------------------------------------|------------------------|
| Voltaje | 40 Kv |
| Intensidad | 40 mA |
| Intervalo de barrido (2Θ) | 2-62° |
| Velocidad de barrido | Medio grado por minuto |

IV.3.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Esta técnica se utilizó para determinar la composición geoquímica de roca total (elementos mayores y traza) de las chimeneas. El equipo utilizado fue un espectrómetro *MagiX* de *PANalytical*, con tubo de Rh y software X-40 del Instituto Geológico y Minero de España.

Las muestras se molieron en mortero de ágata hasta obtener un producto tamaño polvo del que se utilizaron 0,3 gramos para la determinación del contenido en Al, Si, Ca, Mg, Mn, Fe, P, Na, K y Ti. Esta cantidad de muestra se mezcló en mortero de ágata con 5,5 gramos de tetraborato de litio seco (1 hora a 110 °C). A esa mezcla se le añadió una punta de espátula de bromuro de litio que actúa como despegante de la perla del molde. Se homogeneizaron bien en un crisol para fusión de aleación Au:Pt (5:95), y se introdujeron en la perladora automática PERLEX'3. Para eliminar cualquier resto de humedad se efectuó un precalentamiento a 0,3A durante un minuto. El tiempo de fusión en la perladora fue de 3'30" a 0,5A, lo que equivale a una temperatura de unos 1200 °C. La mezcla fundida o colada se depositó sobre un platillo de Pt: Au:Rh (87:3:10) con las mismas dimensiones que el portamuestras del espectrómetro, obteniéndose por enfriamiento una perla de 20 mm de diámetro ([Martín Rubí 1990](#)). Para la determinación de elementos traza y lantánidos se utilizaron unos 8 gramos de muestra

molida en mortero de ágata a menos de 74 μm , con los que se realiza una pastilla por prensado en prensa HTP-60.

IV.3.3 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

Esta técnica se utilizó para determinar la composición geoquímica de elementos del grupo de las tierras raras (REE). El equipo utilizado fue un espectrómetro RENAISSANCE de LECO ICP-TOFMS (*Inducted Coupled Plasma Time Of Flight Mass Spectrometry*) dotado con nebulizador ultrasónico y nebulizador neumático para Th y U, y perteneciente a los laboratorios del Instituto Geológico y Minero de España.

La preparación de muestras fue la misma que la utilizada para la determinación de elementos mayores mediante fluorescencia de rayos X. La cantidad de muestra necesaria fue de 0,2 gramos, y una vez obtenida la perla enfriada, se introdujo en un vaso de teflón al que se añadieron 18 mL de HF concentrado y 4 mL de HNO_3 concentrado. Posteriormente se calentó sobre placa y se aumentó la temperatura progresivamente hasta los 150-200 $^{\circ}\text{C}$, evaporando hasta casi sequedad. Se le añadieron otros 4 mL de HNO_3 concentrado y se evaporó hasta sequedad. Finalmente se disolvió el precipitado obtenido en 30 mL de ácido clorhídrico 1,7M hasta obtener una disolución clara, transfiriéndose a un matraz y enrasándose con agua ultrapura.

IV.3.4 HPLC (High-Pressure Liquid Chromatography) y SPME-GC/MS (Solid-Phase Microextraction Gas Chromatography/Mass Spectrometry)

Para el estudio de compuestos orgánicos en el interior de las chimeneas se utilizaron equipos del Centro de Astrobiología CSIC-INTA.

Debido al origen marino de las muestras, todas fueron tratadas previamente para asegurar que no se introducía ningún elemento contaminante durante su preparación en el laboratorio: se limpiaron y se quitó la parte más externa para minimizar el riesgo de contaminación con hidrocarburos no singenéticos procedentes de petróleo o gasolina. Las muestras se pulverizaron a 600 rpm usando un micro molino planetario (modelo *Pulverisette 9*, marca *Fristch, Idar-Oberstein*, Alemania).

El análisis de aminoácidos se realizó mediante HPLC. Para ello se utilizaron 450 mg de muestra pulverizada que se mezclaron con 100 ml de agua (*milli Q water*) y se

sometieron a un baño ultrasónico durante 2 horas a temperatura ambiente. Las muestras se concentraron y secaron mediante presión reducida. Los residuos se hidrolizaron con 0,5 ml de HCl 6 M a 110 °C durante 24 horas y se congelaron en seco para quitar el agua y el HCl. Los análisis de aminoácidos se realizan mediante HPLC (modelo *Surveyor*, marca *ThermoFinnigan*, con detector PDA) de acuerdo con [Ruiz-Bermejo et al. \(2007\)](#). La identificación de los picos de los aminoácidos se verificó comparando los tiempos de retención y el espectro de absorción UV con estándares externos (Aminoácidos Estándar H) adquiridos en los laboratorios *Pierce*.

El análisis del resto de compuestos orgánicos se realizó mediante SPME-GC/MS. Se utilizaron 2 gramos de muestra pulverizada por cada chimenea, y se analizaron con Microextracción de Fase Sólida (SPME) junto con GC/MS (Cromatografía de gases y espectrometría de masas). Las muestras se calentaron en un vial cerrado con un septo hasta los 180 °C durante 45 minutos. Una fibra de CAR-polidimetilsiloxano (CAR-PDMS) de 100 µm fue expuesta al *headspace*, manteniendo la muestra a la misma temperatura durante otros 45 minutos. Se desorbaron los analitos sobre la fibra en el puerto de inyección de un instrumento Perkin Elmer Autosystem XL-Turbomass GC-MC a 290 °C durante 4 minutos (modo *splitless*). El análisis se realizó utilizando una columna capilar (5% difenil-95% dimetilpolixilosano, 30m X 0,25 mm ID, lámina de 0,25 µm) y usando He como gas portador. La temperatura se elevó desde 40 °C (4 minutos) hasta 150 °C a un velocidad de 15 °C/min, retención de 2 minutos, de 150 a 255 °C a 5 °C/min, retención de 15 minutos, y desde 255 hasta 300 °C a 10 °C/min, y retención de 1 minuto. El espectrómetro de masas se utilizó en el modo EI, con energía de ionización de 70 eV, m/z rango 30-600, línea de transferencia a 400 °C. El espectro de referencia está incluido en la librería NIST y se utilizaron muestras autenticadoras adquiridas a *Sigma-Aldrich* y *Fluka* para la caracterización de los analitos. Los compuestos orgánicos se consideraron determinados cuando la correlación entre el espectro de la muestra y el de referencia era superior al 85%.

IV.3.5 Isótopos de carbono y oxígeno

Los análisis geoquímicos de isótopos de carbono (^{13}C) y oxígeno (^{18}O) se realizaron en el laboratorio de Isótopos Estables de la Estación Experimental Zaidín (CSIC, Granada). Se extrajo dióxido de carbono de las muestras previamente molidas a tamaños inferiores a 200 μm utilizando ácido fosfórico 100% según el método de [Al-Aasm et al. \(1990\)](#):

1. Se obtiene el CO_2 de la calcita después de 2 horas de reacción con ácido fosfórico a 25 °C.
2. Se elimina el CO_2 de la calcita residual y de pequeñas cantidades de ankerita, después de reacción entre el residuo insoluble y ácido fosfórico durante 24 horas.
3. Se obtiene el CO_2 de la dolomita y ankerita después de 4 horas de reacción con ácido fosfórico a 50 °C.
4. Se elimina el CO_2 de la ankerita residual y de pequeñas cantidades de siderita, después de reacción entre el residuo insoluble y ácido fosfórico durante 24 horas a 50 °C.
5. Se obtiene el CO_2 de dolomita, ankerita y/o siderita después de 11 días de reacción con ácido fosfórico a 50 °C.

Las relaciones isotópicas se midieron mediante un espectrómetro de masas *Finnigan* MAT 251. La reproducibilidad del procedimiento analítico fue menor de $\pm 0,1\text{‰}$ para la calcita y de $\pm 0,2\text{‰}$ para los carbonatos de Fe-Mg. Todas las muestras se compararon con una referencia de dióxido de carbono obtenida a partir de una calcita estándar preparada al mismo tiempo. De este modo, las relaciones isotópicas del oxígeno para dolomita-ankerita fueron recalculadas teniendo en cuenta el factor de fraccionamiento por descomposición ácida: 1,01057 para la dolomita-ankerita a 50 °C y 1,01044 para la calcita a 25 °C.

V Resultados

Las muestras de chimeneas estudiadas en esta tesis se recogieron en cuatro lugares diferentes del Golfo de Cádiz. Con este criterio, los resultados se han agrupado en cuatro categorías (ver [tabla V.1](#)).

Tabla V.1. Los cuatro grupos de chimeneas y principales datos.

| Grupo | Dragas Campaña | Unidad volcánica o fisiográfica | Situación geográfica | Profundidad (metros) | Número de muestras |
|------------|----------------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| I | DA-15 ANAS-2001 | Volcán Coruña | 36° 11' N 7° 32' O | 814 | 1 |
| II | DA-18 ANAS 2001 | Volcán Arcos | 36° 09' N 7° 33' O | 880 | 8 |
| III | DA-10 ANAS 2000 | Montículo Ibérico | 36° 8' N 7° 43' O | 870-950 | 5 |
| IV | DA-01 y DA-02 ANAS 2001 | Montículo Cornide | 36° 7' N 7° 37' O | 920-1145 | 12 |

V.1 Características descriptivas de las chimeneas

En el [anexo I](#) se incluyen las fichas descriptivas de todas las muestras de chimeneas del Golfo de Cádiz estudiadas en esta tesis. En este apartado se recoge un resumen de las principales características de las mismas en muestra de mano.

V.1.1 Morfologías, tipos de chimeneas y conductos

Todas las chimeneas muestran morfologías que se aproximan a un cilindro ([figura V.1](#)), o ligeramente cónicas, con estrechamiento de las paredes en la parte apical y desarrollo rectilíneo. Sin embargo, dentro de esta regla general se producen muchas variaciones: existen otros rasgos característicos apreciables a en muestra de mano, como la bifurcación de los conductos, el desarrollo de doble conducto o el enrollamiento dextrógiro a modo de pergamino. Aunque muchas de las muestras son fragmentos desprendidos a su vez de chimeneas de mayor tamaño, algunas presentan en su parte apical una terminación cónica con taponamiento del conducto principal ([figura V.1](#)). Muchas de las chimeneas tienen protuberancias con posible circulación de fluidos pero sin llegar a formar conducto. Algunos conductos están taponados por material similar al que compone las paredes de la chimenea.

La mayoría de muestras recogidas en el volcán Arcos (grupo II) muestra el desarrollo de un doble conducto paralelo a las paredes (figura V.2). Las paredes de las muestras de los grupos III y IV suelen presentar un desarrollo helicoidal dextrógiro con enrollamiento de las mismas a modo de pergamino (figura V.3).



Figura V.1. Chimeneas cilíndricas (17 y 3) con el borde apical cónico.



Figura V.2. Selección de chimeneas del grupo II donde se aprecia el doble conducto.



Figura V.3. Detalles de chimeneas de los grupos III y IV donde se aprecia el enrollamiento a modo de pergamino.

V.1.2 Dimensiones

En las dimensiones de las chimeneas se han incluido la longitud, el grosor de las paredes y el diámetro del conducto. Para chimeneas bifurcadas o con doble conducto se han tomado medidas de ambos conductos. Además, como los conductos son ligeramente elipsoidales, se han medido los grosores mínimos y máximos de las paredes tanto en la parte apical como en la basal.

En el estudio de longitudes se han incluido muchas de las muestras recogidas en las campañas Anastasya 2000 y 2001, y cuyo gráfico de tallos y hojas (ver [figura V.4](#)) muestra que las chimeneas de mayor tamaño son las que pertenecen a los grupos III y IV, recogidas a mayores profundidades, y las de menor tamaño las del grupo II.

Las chimeneas con paredes de mayor espesor son las que presentan un mayor diámetro interno (orificio de circulación de fluidos), con una relación cercana a diámetro interno igual a dos veces el espesor de las paredes. Por otro lado, las que presentan paredes de menor espesor, tienen un diámetro interno más pequeño, con una relación aproximada de diámetro interior igual al espesor de las paredes.

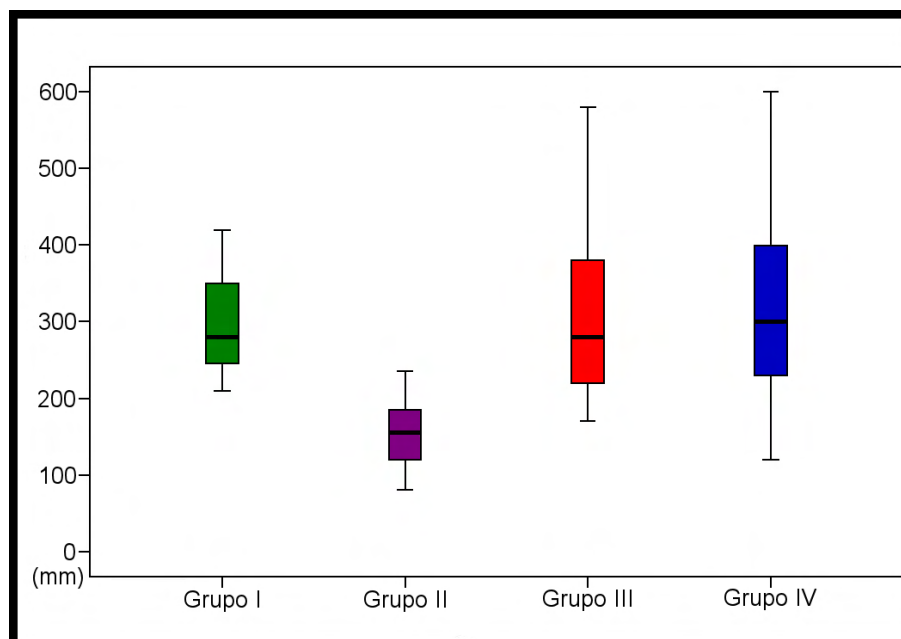


Figura V.4. Gráfico de tallos y hojas donde se representa la longitud de las chimeneas por grupos. Tamaño de la muestra: 75.

V.1.3 Características superficiales

Los colores superficiales se han descrito con las muestras en seco. En general, debido al proceso de selección, se trata de muestras con la superficie externa de color marrón oscuro, en algunos casos con tintes violáceos y en otros amarillentos, correspondientes a las distintas tonalidades que adquieren los óxidos de hierro que cubren todas las muestras. En algunas chimeneas se observan manchas grisáceas debidas al lodo del fondo marino que queda adherido a las paredes y al interior de las chimeneas. La mayoría de las muestras presenta colonización, con presencia de serpúlidos y pequeños corales así como otros organismos incrustantes no identificados.

Otro importante aspecto superficial analizado es la vesiculación o presencia de orificios originados por gas atrapado en el interior de las paredes. Las vesículas, en general, tienen un diámetro inferior a 1 mm, aunque algunas alcanzan varios milímetros. Las chimeneas del grupo II apenas presentan vesiculación, mientras que las del resto de grupos suelen presentarla de forma abundante, con mayor concentración, en general, de vesículas en las zonas apicales. Son frecuentes las grietas y cicatrices de fractura en la parte externa e interna de las chimeneas. Aunque algunas muestras no presentan apenas grietas, en general, se trata de fracturas de desarrollo longitudinal (paralelas al conducto) y radial (perpendiculares al mismo) con continuidad en el interior de las chimeneas (ver [figura V.5](#)).



Figura V.5. Arriba, detalle de la chimenea 93 (grupo I) y chimenea 11 (grupo IV) donde se aprecian las principales características superficiales como la vesiculación, colonización y fracturación. Abajo, desarrollo de fracturas radiales en la parte basal de la chimenea 3 (grupo III) con continuidad en el interior apreciable al realizar el corte trasversal.

V.2 Petrología, fábricas de carbonatos, mineralogía y geoquímica de chimeneas

V.2.1 Características petrológicas y fábricas de carbonatos

La descripción petrológica de todas las chimeneas estudiadas mediante microscopía óptica y electrónica se ha incluido en el [anexo II](#). Dicha descripción contiene las diferentes texturas microscópicas observadas y su correspondencia con los rasgos externos de cada chimenea con esquemas de los cortes realizados.

Las chimeneas están compuestas por carbonatos microcristalinos que contienen en su interior, principalmente, granos de cuarzo y conchas de foraminíferos y ostrácodos (ver [figura V.6](#)) junto con cantidades menores de filosilicatos, óxidos de hierro y titanio y otros restos esqueléticos de origen incierto. Los granos de cuarzo presentan bordes angulosos y nítidos, con un buen grado de conservación. Las conchas de foraminíferos y ostrácodos también están bien conservadas, presentándose, en general, enteras y sin apenas roturas.

Se han observado importantes diferencias texturales entre las paredes de las chimeneas y los rellenos de conductos. En general, los rellenos de conductos presentan tamaños y porcentajes de granos esqueléticos y no esqueléticos menores que las paredes. Los límites entre rellenos y paredes suelen ser nítidos y están representados por fracturas, cambios texturales bruscos y presencia de oxihidróxidos de hierro con textura masiva y framboidal (ver [figura V.6](#)).

La porosidad primaria consiste en porosidad intraclasto (interior de las conchas de foraminíferos y ostrácodos); e interclasto, desarrollada entre los granos esqueléticos y no esqueléticos. Puede estar cerrada por carbonato microcristalino y/o minerales de hierro (oxihidróxidos y/o sulfuros) con textura framboidal y euhedral. La porosidad secundaria está representada por fracturas, huecos originados por disolución de carbonatos y vesículas de escape de gas, y también puede estar cerrada por carbonato y/o oxihidróxidos de hierro con textura masiva.

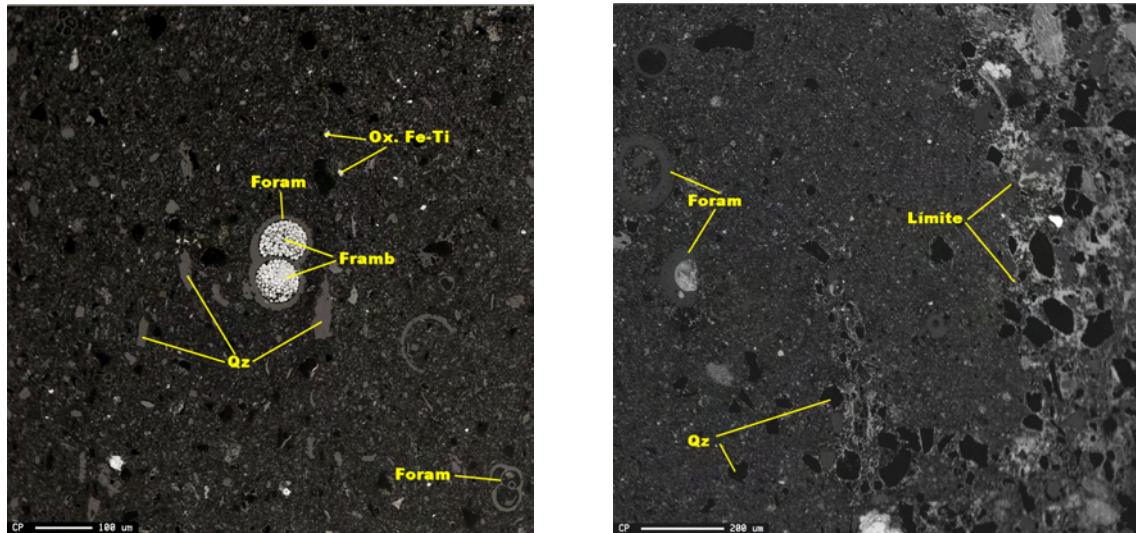


Figura V.6. Fotografías realizadas con microscopio electrónico de barrido. A la izquierda, textura general de las paredes con presencia de granos de cuarzo (Qz) y foraminíferos (Foram) bien conservados, y relleno de la porosidad primaria con oxihidróxidos con morfología framboidal (Framb). A la derecha, textura general de relleno de conductos con tamaños y porcentajes de clastos menores y separación nítida con la textura de las paredes.

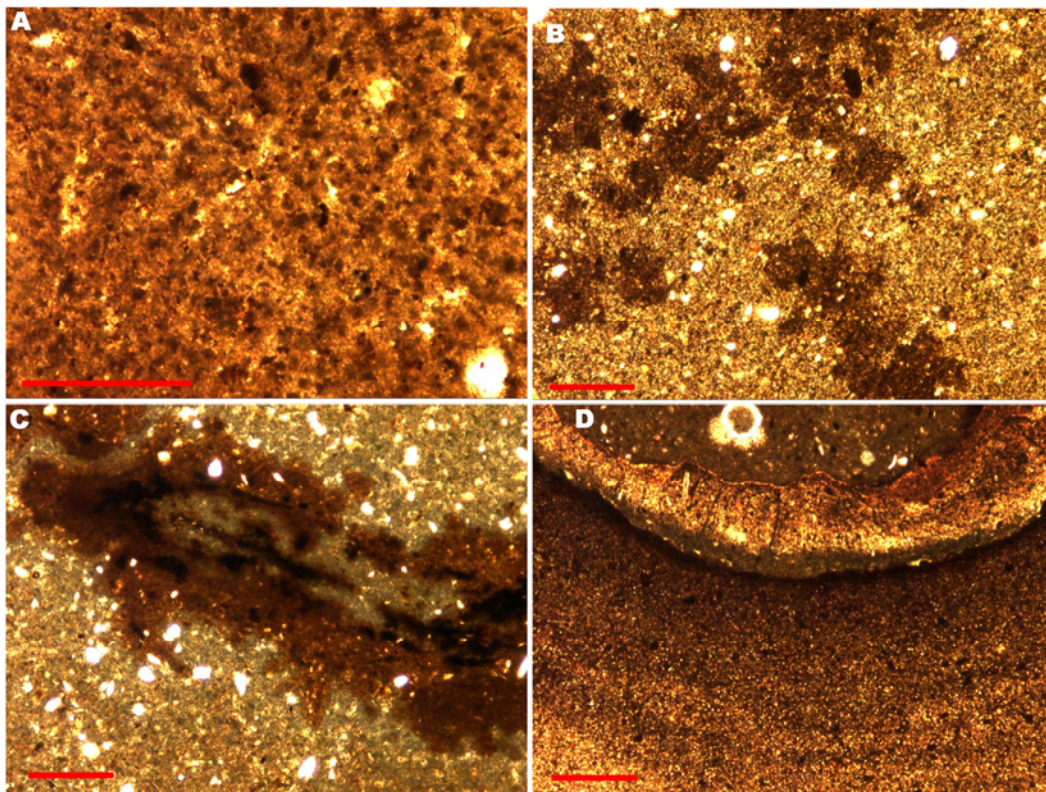


Figura V.7. Principales microfábricas de carbonatos observadas. (A y B) Fábrica con peloides y grumos de carbonatos (*clotted*); (C y D) Fábrica con nódulos esféricos de carbonato microcristalino con zonación en el contenido en hierro y con framboides de pequeño tamaño ($<2\ \mu\text{m}$) alrededor. Imágenes realizadas con microscopio óptico de luz transmitida y escala = $100\ \mu\text{m}$.

Las chimeneas presentan diferentes microfábricas características de carbonatos asociados a emisiones de metano (ver [figura V.7](#)):

- Pellets o peloides con morfología elipsoidal, tamaño uniforme (entre 5 y 10 μm), contorno regular y bordes nítidos.
- Grumos o coágulos de carbonatos (*clotted*) con textura interna borrosa y con contorno y tamaños irregulares.
- Nódulos esféricos de carbonato microcristalino con zonación en el contenido en hierro y con framboides de pequeño tamaño ($<2 \mu\text{m}$) alrededor.

V.2.1.1 Porcentaje de los componentes

Los principales componentes de las chimeneas son matriz (carbonato microcristalino + oxihidróxidos de hierro), clastos (esqueléticos y no esqueléticos) y porosidad (primaria + secundaria). En la [figura V.8](#) se han representado los resultados de porcentajes de componentes de todas las muestras estudiadas. Los grupos I y II presentan porcentajes mayores de clastos, mientras que el grupo IV presenta un menor porcentaje de clastos y una mayor variabilidad de la porosidad.

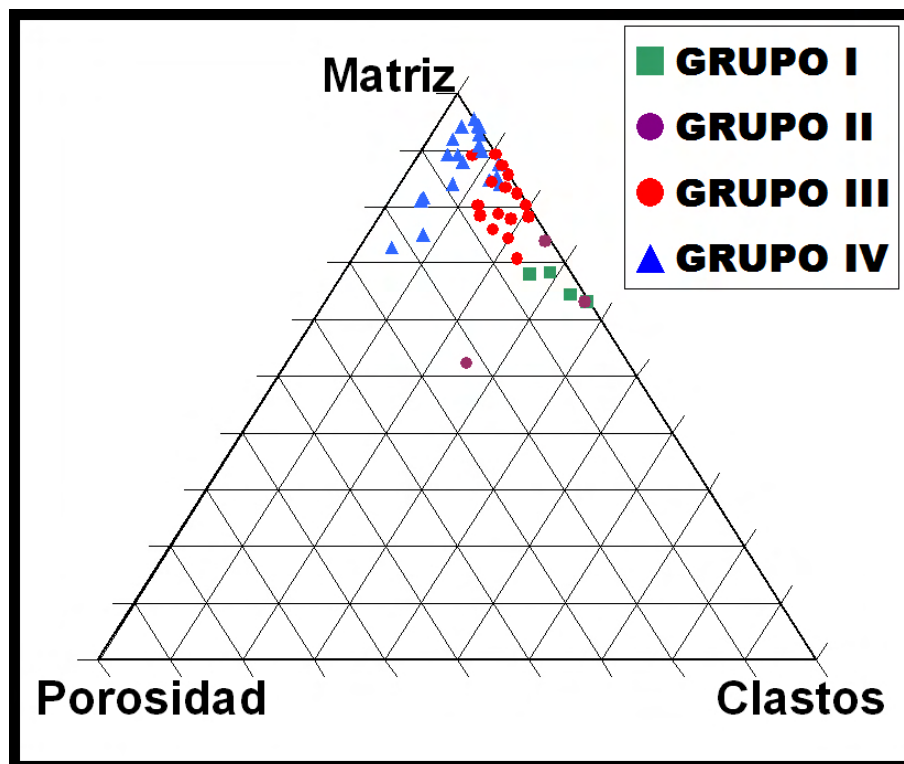


Figura V.8. Diagrama triangular donde se han representado los porcentajes de los principales componentes de todas las muestras de chimeneas estudiadas.

V.2.2 Mineralogía

Los difractogramas de rayos X (DRX) de cada una de las muestras se han incluido en el [anexo III](#). En la [tabla V.2](#) se muestra un resumen de los resultados diferenciando entre minerales principales, accesorios y traza en función de su importancia en los difractogramas.

Tabla V.2. Resumen de resultados DRX con la mineralogía de las chimeneas ordenadas por grupos

| Muestra | Minerales principales | Minerales accesorios | Minerales traza |
|------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Grupo I | | | |
| 15070093-AN01 | Dolomita Fe, cuarzo | Calcita, goethita | Moscovita, clinocloro |
| Grupo II | | | |
| 18220018-AN01 | Dolomita Fe, cuarzo | Calcita | Moscovita |
| 18220026-AN01 | Dolomita Fe, cuarzo | Calcita | Moscovita |
| Grupo III | | | |
| 10550003-AN00 | Dolomita Fe | Cuarzo, goethita, calcita | Moscovita |
| 10SN0004-AN00 | Ankerita | Cuarzo, goethita, calcita | Labradorita |
| 10SN0005-AN00 | Ankerita | Cuarzo, goethita, calcita | |
| 10SN0025-AN00 | Dolomita Fe, calcita Mg | Cuarzo, goethita | Biotita, clinocloro |
| Grupo IV | | | |
| 01010007-AN01 | Ankerita | Cuarzo, goethita, calcita Mg | |
| 02080008-AN01 | Ankerita | Cuarzo, goethita | Calcita, moscovita |
| 02260011-AN01 | Ankerita | Cuarzo, goethita | Calcita, moscovita, clinocloro |
| 02SN0015-AN01 | Ankerita | Cuarzo, goethita, calcita Mg | |
| 02SN0016-AN01 | Dolomita Fe, cuarzo | Calcita | |
| 02SN0017-AN01 | Dolomita Fe | Cuarzo, calcita | |

Los grupos I y II presentan dolomita rica en hierro como principal mineralogía, mientras que en los grupos III y IV la mineralogía principal es ankerita y en algunas muestras también dolomita rica en hierro y calcita magnesiana. En los grupos I y II, el cuarzo es también un mineral principal, lo que se corresponde con una mayor importancia de los granos no esqueléticos como componentes de las chimeneas de este grupo. En los grupos III y IV, cuarzo, calcita y goethita son los minerales accesorios, mientras que las muestras del grupo II no presentan contenido apreciable en goethita.

V.2.3 Geoquímica (inorgánicos)

Los resultados de los análisis de Fluorescencia de Rayos X e ICPMS de las chimeneas se han recogido en el [anexo III](#). Los elementos mayores que componen las chimeneas son Ca, Mg, Si, Fe, Al, K, Na y P, y son aquellos que en alguna de las muestras supera el 0,50% en peso. Los elementos menores son Ti, Sr, Mn, Ba, Zr, V, Cr, As y Zn, y son aquellos que en alguna de las muestras supera las 50 ppm. Finalmente, los elementos que no superan los 50 ppm en ninguna de las muestras se han considerado elementos traza y son Ni, Sc, Rb, Co, Y, Cu, Cs, Pb y I.

En los diagramas triangulares de la [figura V.9](#) se comparan los resultados de composición geoquímica con la mineralogía principal y con los componentes de las chimeneas. El primer diagrama es Ca, Mg, Fe+Mn y en el mismo puede verse la relación entre mineralogía (ankerita y dolomita rica en hierro) y composición química dentro de la solución sólida limitada $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$. En el segundo diagrama se han representado los valores Ca+Mg (carbonatos), Si+Al (clastos) y Fe (oxihidróxidos y sulfuros de hierro). Las principales diferencias se pueden establecer entre los grupos I y II que presentan valores mayores de Si+Al (mayor importancia de los clastos en su composición). También se observa que las muestras del grupo IV son las que presentan valores mayores de Ca+Mg (mayor importancia de los carbonatos en su composición).

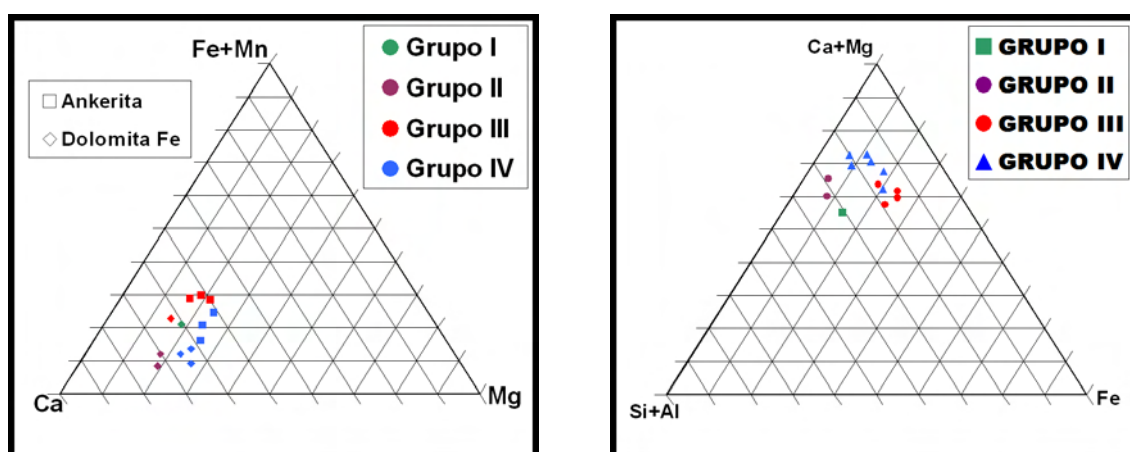


Figura V.9. Diagramas triangulares con comparación entre composición geoquímica y mineralogía (izquierda) y componentes de las chimeneas (derecha). A la izquierda, Ca, Mg, Fe+Mn con diferenciación por grupos y mineralogía principal de las chimeneas. A la derecha Ca+Mg, Si+Al, Fe por grupos de chimeneas.

En las [figuras V.10](#), [V.11](#), [V.12](#) y [V.13](#) se han representado las correlaciones de los elementos mayores, menores y traza con Ca, Si y Fe. La correlación del Ca ([figura](#)

V.10) es positiva para Ba y Sr, y negativa para Fe, Mg, Na y P. La correlación del Si (figura V.11) es positiva para Al, K, Ti, Zr y Cr, y negativa para Mg. La correlación del Fe (figura V.13) es positiva para Mn, V, As, Zn, Ni, Co y Pb. Además, la correlación de las tierras raras Y, La, Ce y Nd es positiva para el Si (figura V.12).

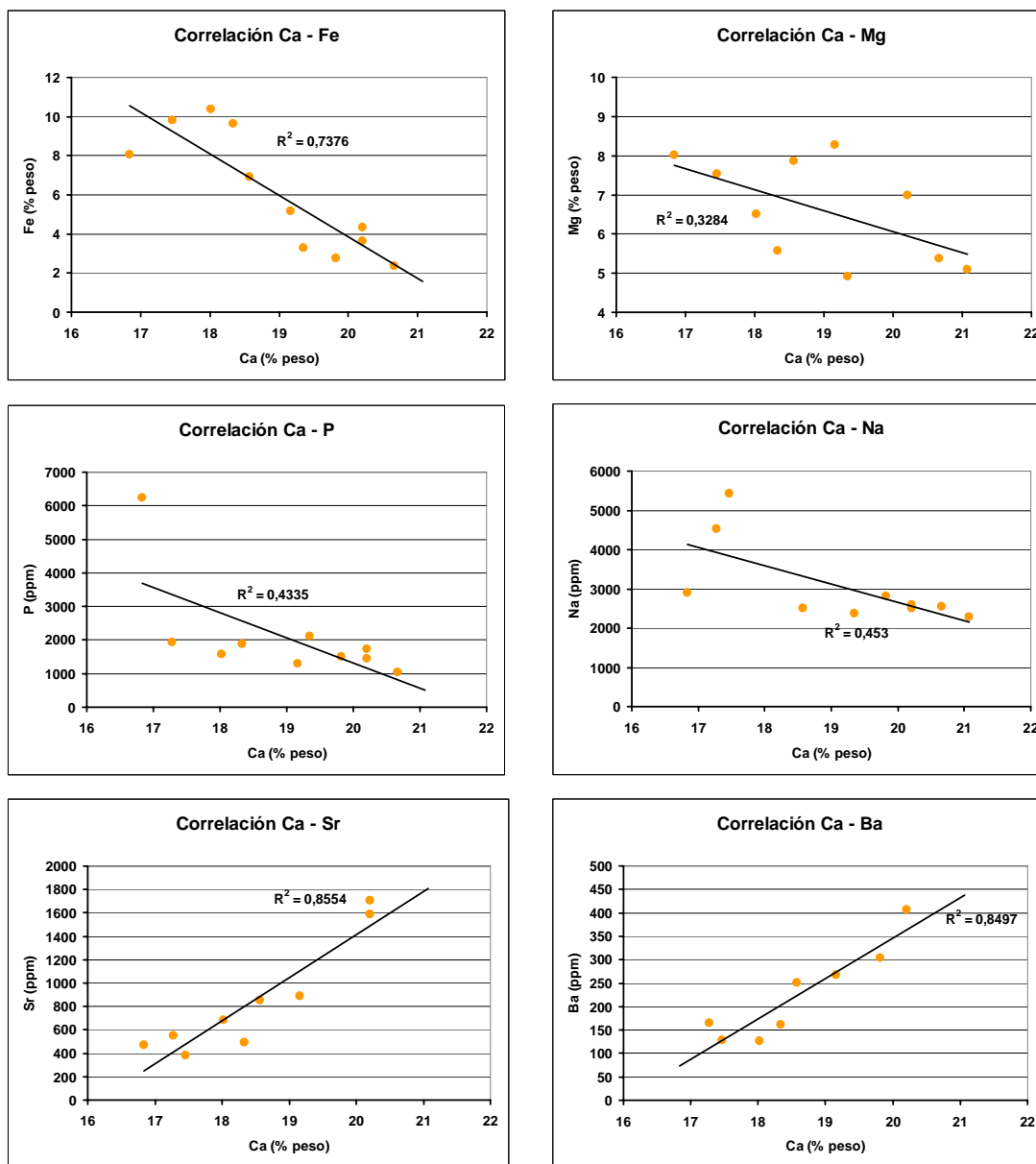


Figura V.10. Correlaciones de Ca con Fe, Mg, P, Na (negativas) y con Sr y Ba (positivas). Los correspondientes valores de R^2 están representados en cada gráfica.

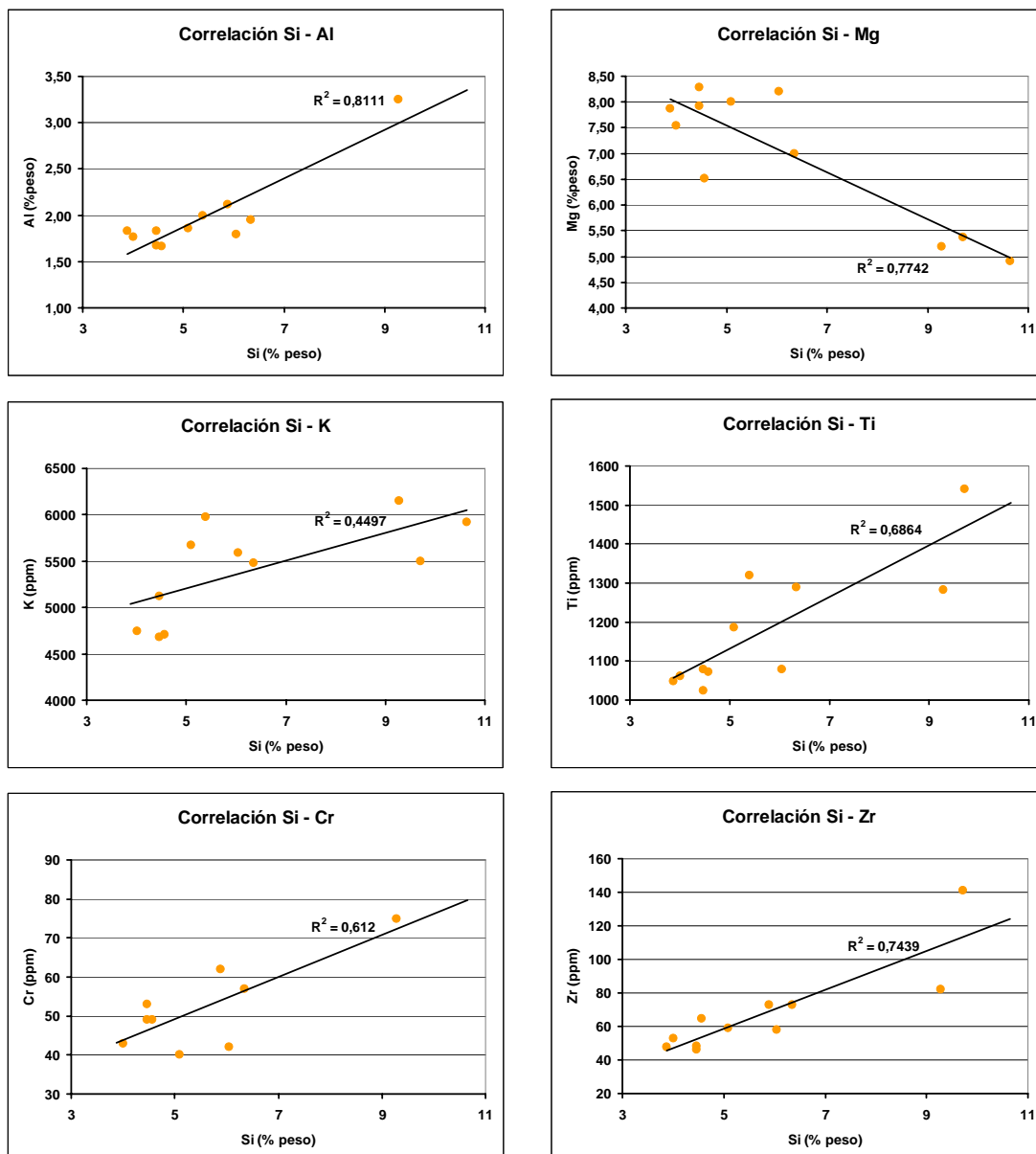


Figura V.11. Correlaciones de Si con Al, K, Ti, Cr y Zr (positivas) y con Mg (negativa). Los correspondientes valores de R^2 están representados en cada gráfica.

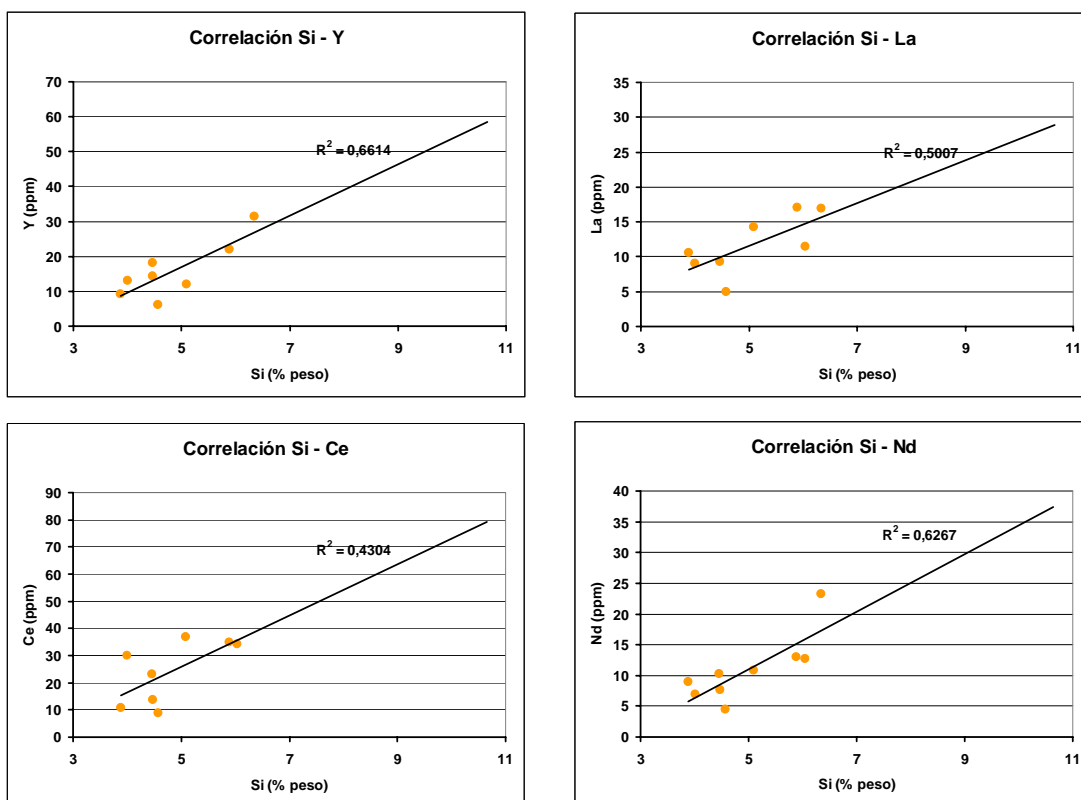


Figura V.12. Correlaciones de Si con tierras raras Y, La, Ce y Nd (positivas). Los correspondientes valores de R^2 están representados en cada gráfica.

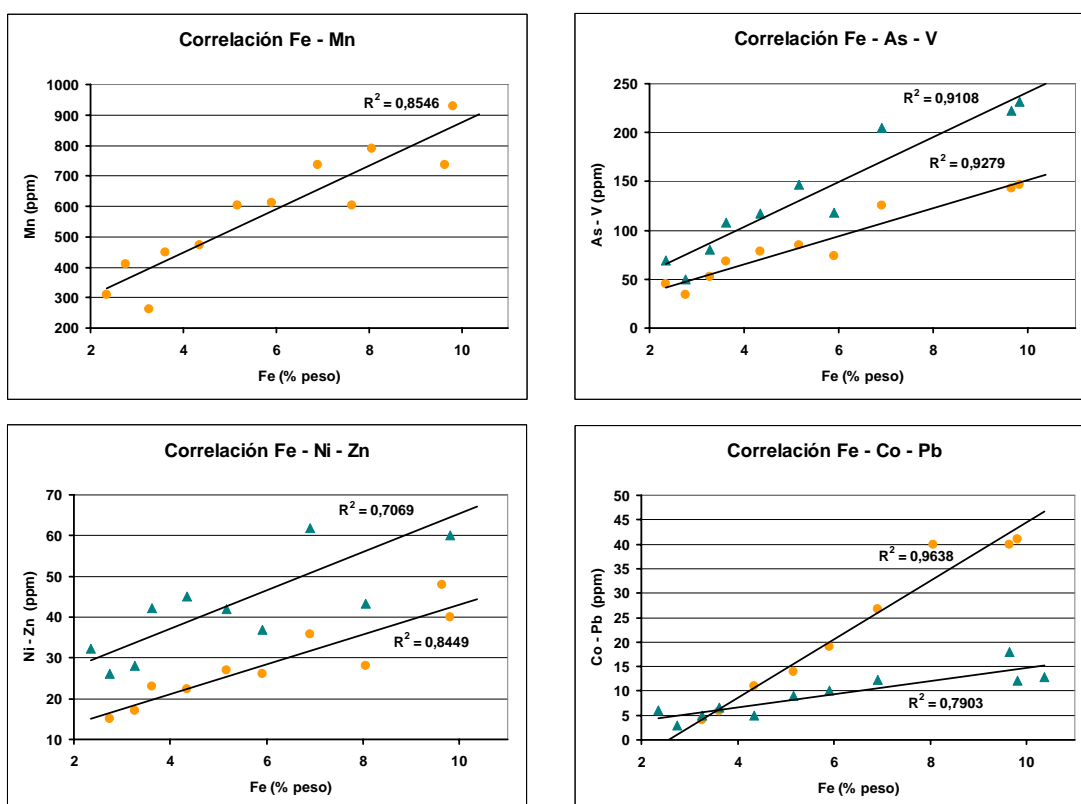


Figura V.13. Correlaciones positivas de Fe con Mn, As, V, Ni, Zn, Co y Pb. Los correspondientes valores de R^2 están representados en cada gráfica.

Se ha representado en la [figura V.14](#) las concentraciones de tierras raras por grupos. Se observan composiciones similares para los grupos I y IV, correspondiendo las concentraciones más bajas al grupo III.

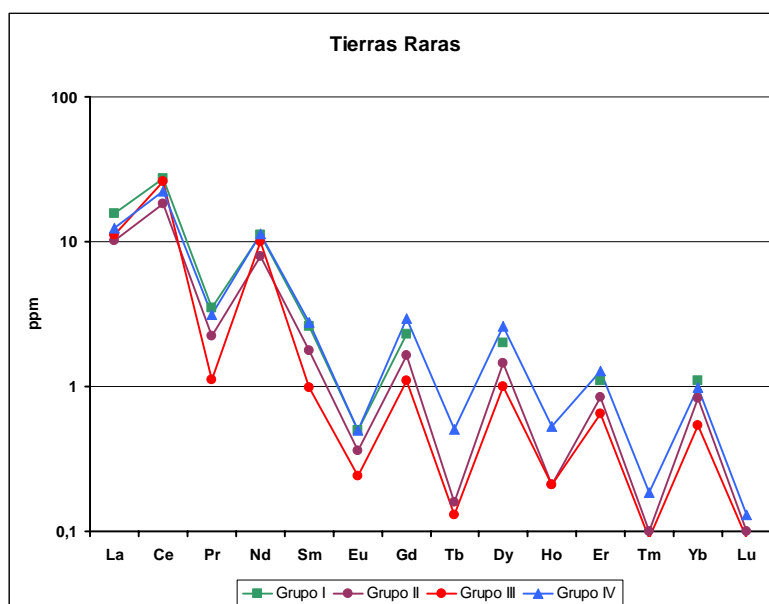


Figura V.14. Diagrama logarítmico donde se representa la composición geoquímica de tierras raras por grupos de chimeneas.

V.2.4 Geoquímica (orgánicos)

Los análisis de HPLC y SPME-GC/MS se corresponden con tres chimeneas seleccionadas: del grupo IV dos muestras (chimeneas 9 y 13) que, debido a su forma, no fue posible diferenciar entre interior y exterior, y se analizaron como una única fracción; del grupo II una muestra (chimenea 19) diferenciando entre parte externa e interna. Los principales resultados obtenidos sobre geoquímica de compuestos orgánicos de estas chimeneas se han incluido en el [anexo III](#).

V.2.4.1 Identificación de aminoácidos

Se han detectado aminoácidos proteicos en todas las muestras, siendo considerablemente mayor la diversidad encontrada en la parte externa de la chimenea 19. En esta muestra se han identificado quince de los veintitrés aminoácidos naturales. Es necesario indicar que con el método usado para análisis de aminoácidos no es posible la detección de la totalidad de los aminoácidos naturales, ya que algunos de ellos se destruyen bajo las condiciones de hidrólisis utilizadas.

V.2.4.2 Patrones de lípidos

En la muestra de la chimenea 13 se han detectado una serie de contaminantes que incluyen ftalatos, derivados de naftalenos, reteno e hidrocarburos hopanoides, lo que indica que esta muestra ha sufrido contaminación externa. El estudio de lípidos se limita, por lo tanto, al resto de muestras.

Hidrocarburos saturados lineales y ramificados

Se han detectado n-alcanos a partir de los datos GC-MS de los fragmentogramas de masas del ión clave 85 m/z en todas las muestras analizadas. La distribución muestra que los n-alcanos varían entre cadenas C₁₂ y C₂₀ con abundancia remarcable de cadenas C₁₄ y sin predominio entre cadenas pares o impares. Además de los n-alcanos, se han detectado racimos de monometil-alcanos (MMA) y dimetil-alcanos (DMA).

Hidrocarburos isoprenoides y cloroalcanos lineales

Se han detectado los isoprenoides regulares farnesano, norpristano, pristano y fitano, y el isoprenoide tipo t crocetano en todas las muestras. El isoprenoide más abundante en todas ellas es el pristano C₁₉, que es uno de los principales hidrocarburos detectados junto con el n-C₁₄. Además, relacionados con hidrocarburos isoprenoides, se han detectado los alcoholes isoprenilos fitanol y fitol. También se han encontrado cantidades significativas de cloroalcanos lineales dentro del rango C₆-C₁₂.

V.2.5 Geoquímica isotópica

Los análisis isotópicos de ^{13}C y ^{18}O se han realizado a muestras de los grupos II, III y IV. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ muestran empobrecimientos de ^{13}C con respecto a PDB que varían entre -9,24‰ y -38,36‰, con menor empobrecimiento en las muestras del grupo II. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ varían entre -1‰ y 6,65‰, donde los valores más bajos pertenecen a las muestras del grupo II (ver figura V.15).

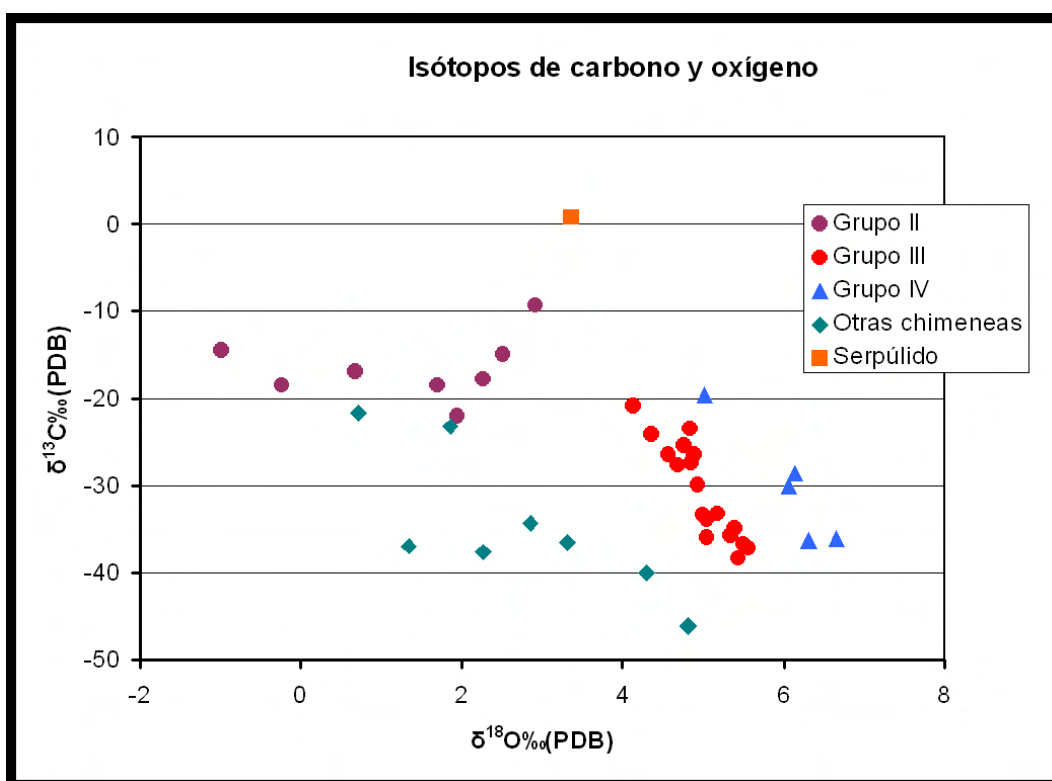


Figura V.15. Gráfico $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ para muestras de los grupos II, III y IV y comparación con otras chimeneas del Golfo de Cádiz cuyos datos se han extraído de Díaz-del-Río et al. (2003).

V.3 Mineralogía, texturas y geoquímica de sulfuros y oxihidróxidos de hierro

La presencia de minerales de hierro autigénicos es una de las características más destacadas de las chimeneas de carbonatos del Golfo de Cádiz. Su estudio ha consistido en una caracterización mineralógica, textural y geoquímica, además de un análisis pormenorizado de tamaños de las principales texturas y grupos de chimeneas.

V.3.1 Morfologías y texturas

Los sulfuros y oxihidróxidos de hierro se presentan como cristales euhedrales, con caras perfectamente formadas (figuras V.20 A y B y V.18 D y E), o como microcristales que se agrupan para formar masas irregulares y/o framboides esféricos (figura V.16). También se han observado morfologías aciculares y mineralizaciones masivas (figura V.18).

Tanto los framboides como los cristales euhedrales se encuentran de manera aislada, diseminados en la matriz, o formando agrupaciones de framboides (racimos y poliframboides figuras V.17 A y B), de cristales euhedrales (concreciones figura V.20 B), o con variedad de morfologías dentro de la misma agrupación (multiframboides, figuras V.17 C y D).

Los cristales euhedrales presentan hábitos variados, principalmente octaédricos, aunque su principal rasgo es que el interior no es homogéneo, sino que presenta zonados, inclusiones paralelas a las caras y huecos (figura V.18 D).

Los microcristales que componen la morfología framboidal presentan hábitos euhedrales octaédricos (figura V.16 B) o cubo-octaédricos, y el interior puede ser homogéneo o presentar huecos ocupados por materia orgánica o carbonatos microcristalinos.

Los framboides, en algunas ocasiones, presentan una textura perfectamente definida por agrupación de microcristales con presencia de materia orgánica y/o carbonato microcristalino ocupando los intersticios entre microcristales (figura V.16 C). En otras, los huecos entre microcristales están ocupados por mineralizaciones masivas de hierro (figuras V.16 F y V.19). Alrededor de los framboides es posible observar un recubrimiento esférico de carbonato microcristalino (figura V.16 D). También se han observado morfologías esféricas que recuerdan a framboides negativos: sin

microcristales y con mineralizaciones masivas que representan espacios intersticiales (figuras V.19 A-D).

Las morfologías framboidales esféricas no son las únicas agrupaciones de microcristales observadas, ya que, además de masas irregulares (figura V.16 A y B), constituyen morfologías subeuhedrales con desarrollo de caras (figura V.17 F). También se observan aureolas (figura V.19 D) y recrecimientos alrededor de framboides, con hábitos masivos y/o prismáticos (figura V.19 A).

El principal lugar donde se han encontrado los minerales de hierro, con las morfologías anteriormente descritas, es el interior de las conchas de foraminíferos y ostrácodos (figura V.18). Además, se han observado rellenando porosidad interclasto (figura V.17) o entre láminas de los filosilicatos (figura V.20 A). Las texturas masivas se encuentran tapizando fracturas, vesículas y en la parte externa de las chimeneas (figuras V.20 E y F).

En muestras de chimeneas del grupo II se han observado framboides y cristales euhedrales rellenando conchas de foraminíferos principalmente y muy raramente en otro tipo de localización. En el resto de grupos el principal lugar donde se encuentran estas morfologías es en porosidad intraclasto, aunque en muestras de chimeneas del grupo I no se han observado cristales euhedrales.

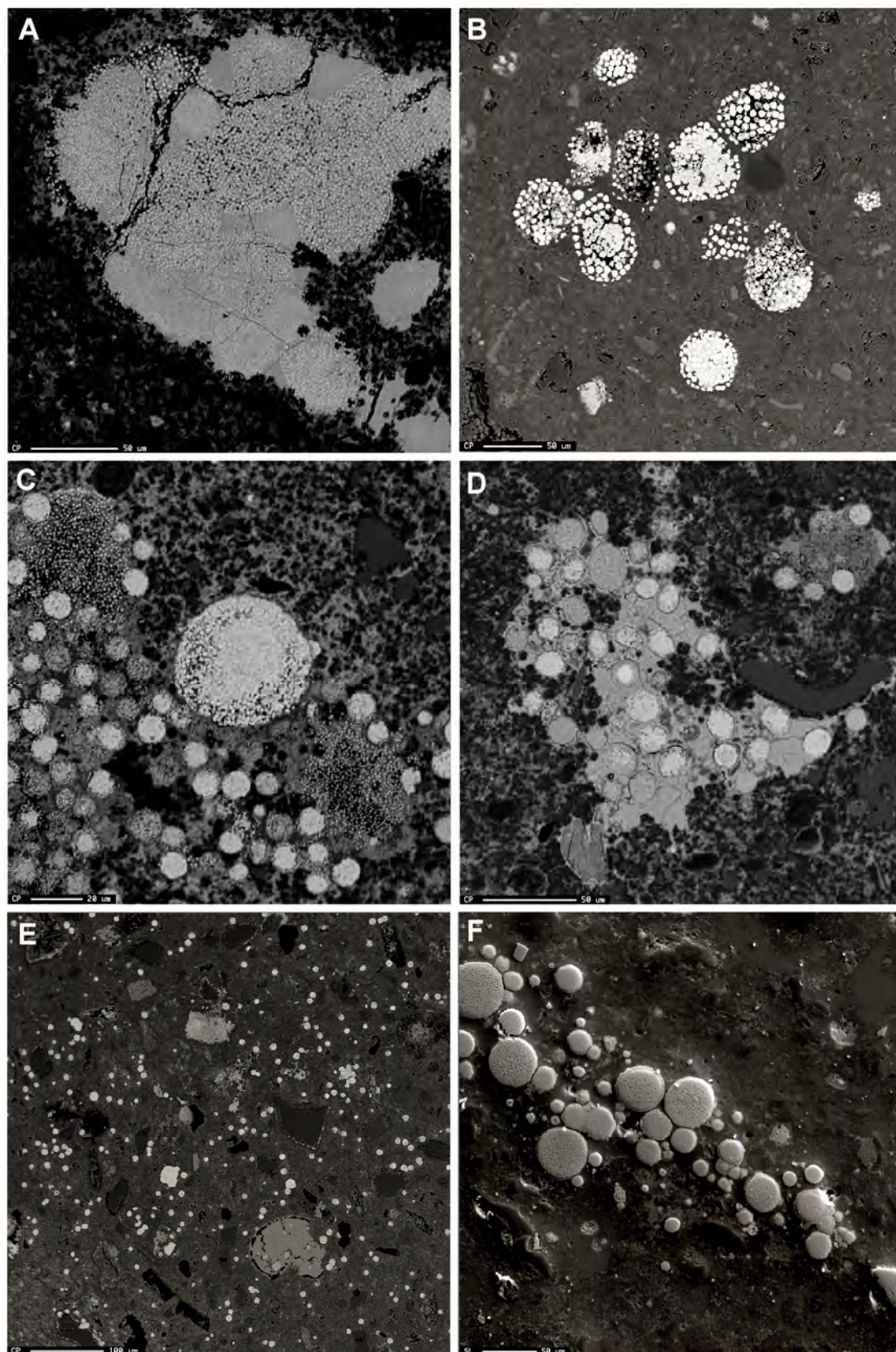


Figura V.16. Morfologías framboidales (microscopio electrónico de barrido). A. Framboides irregulares. B. Framboides con desarrollo de caras y orden interno. C. Framboides esféricos. D. Framboides esféricos con pátina de carbonato microcristalino alrededor. E. Framboides diseminados. F. Framboides con disolución de microcristales y textura masiva.

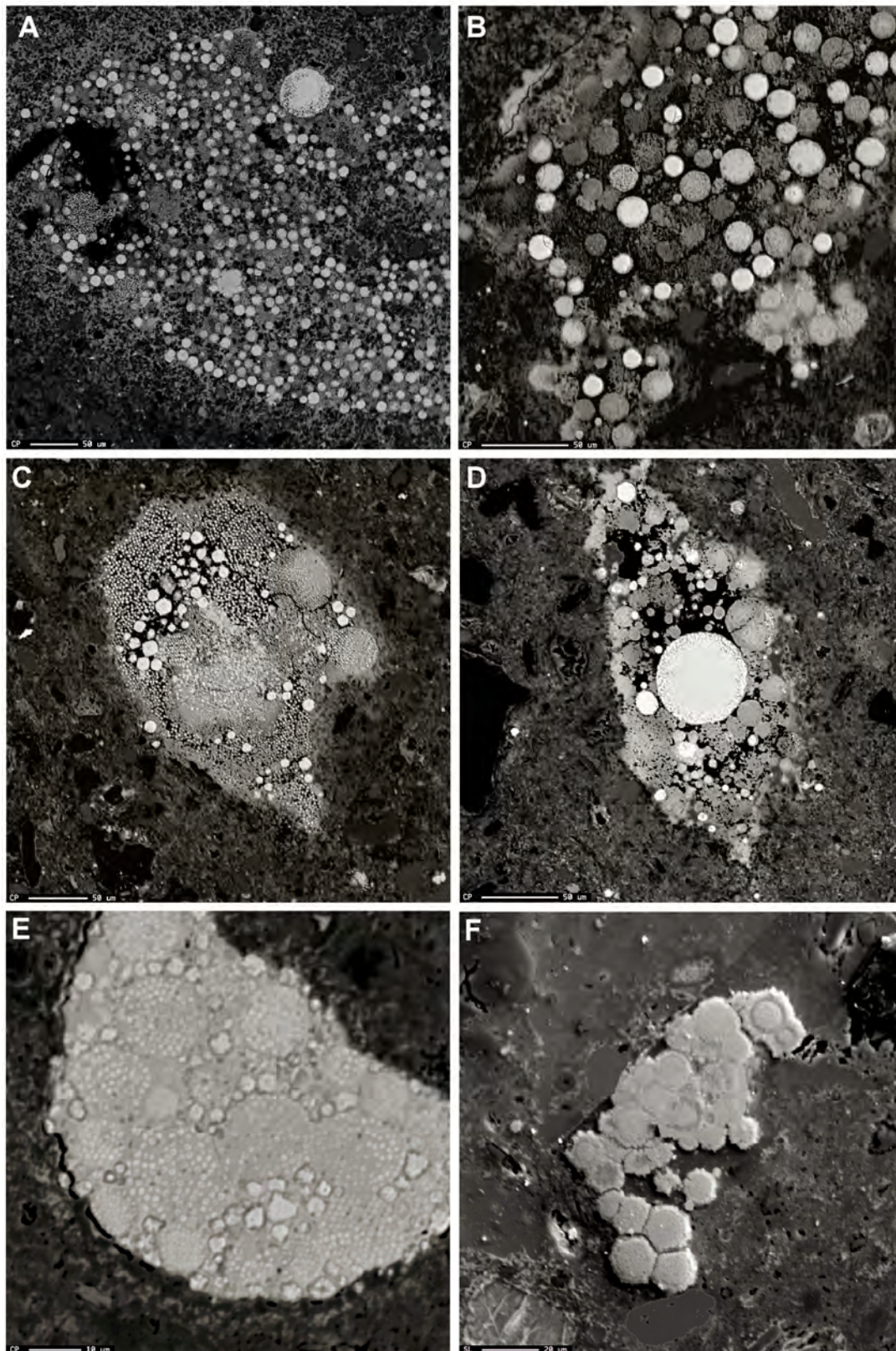


Figura V.17. Morfologías multi y poliframboidales (microscopio electrónico de barrido). A y B. Racimos de framboides esféricos. C y D Agrupaciones multiframboidales con presencia de cristales euhedrales y de framboides irregulares y esféricos. E. Agrupación con framboides esféricos y cristales euhedrales de menor tamaño en huecos entre framboides. F. Desarrollo de caras en racimo de framboides y diferenciación entre núcleo esférico y bordes facetados.

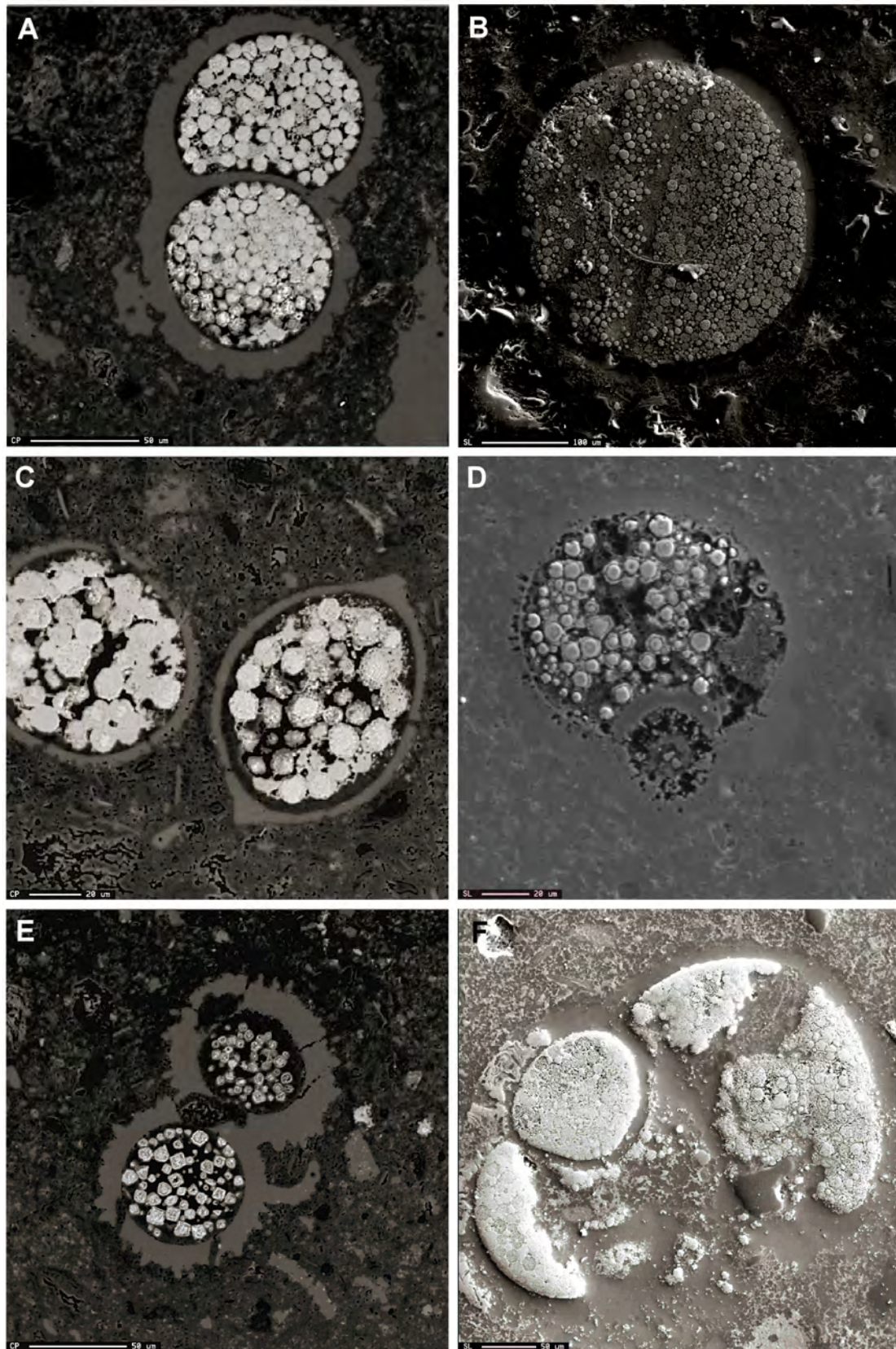


Figura V.18. Morfologías framboidales y euhedrales en el interior de conchas de foraminíferos y ostrácodos (microscopio electrónico de barrido). A y B. Framboides esféricos. C. Framboides esféricos en conchas de ostrácodos. D y E. Cristales euhedrales con inclusiones paralelas a las caras. F. Framboides con disolución de microcristales y textura masiva.

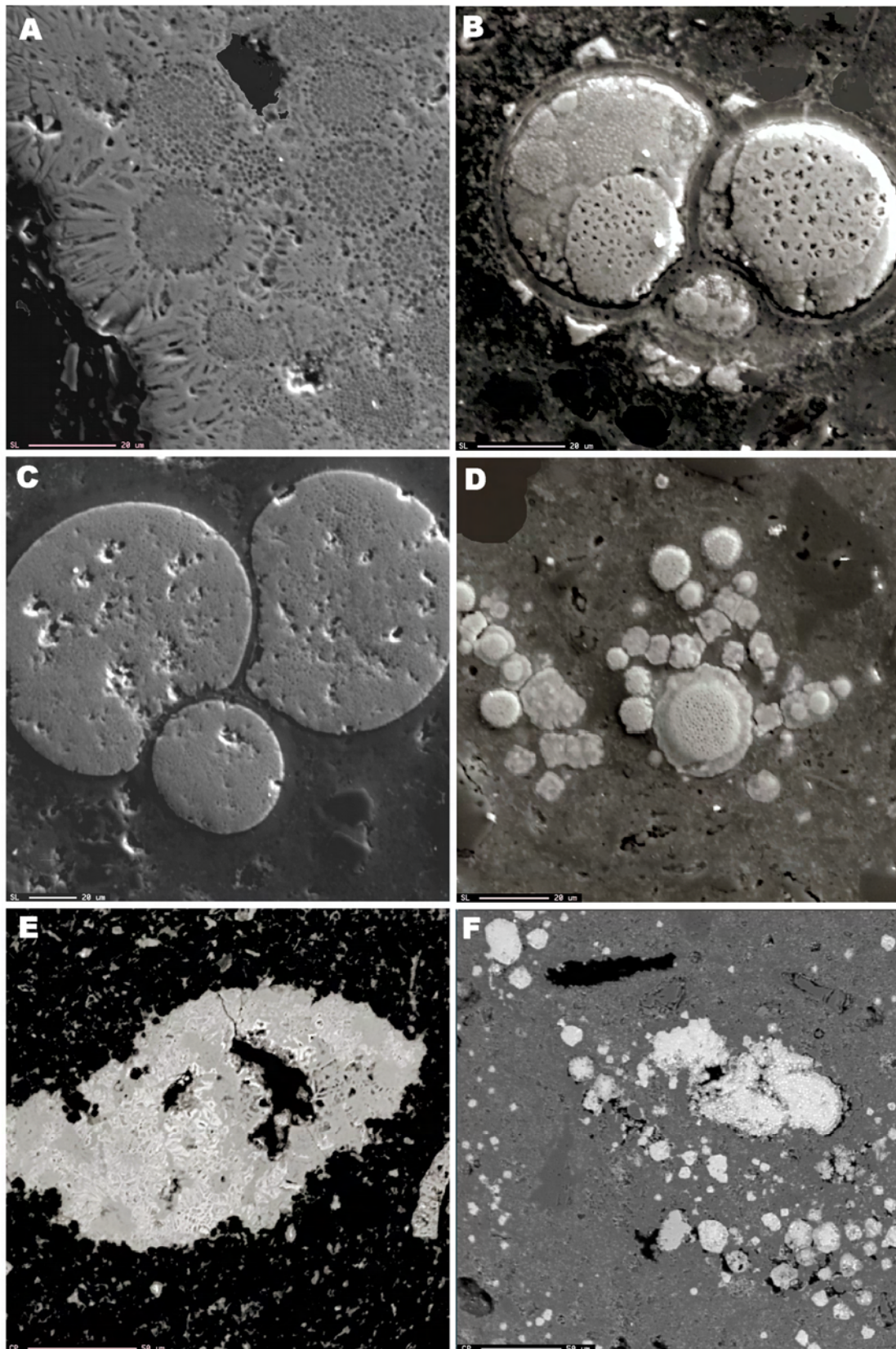


Figura V.19. Morfologías de oxidación y corrosión de framboides y carbonatos (microscopio electrónico de barrido). A. Disolución de microcristales y formación de aureolas prismáticas alrededor de los framboides. B y C. Disolución de microcristales y formación de texturas masivas en los intersticios. D. Framboides con aureolas. E y F. Corrosión de framboides y carbonatos.

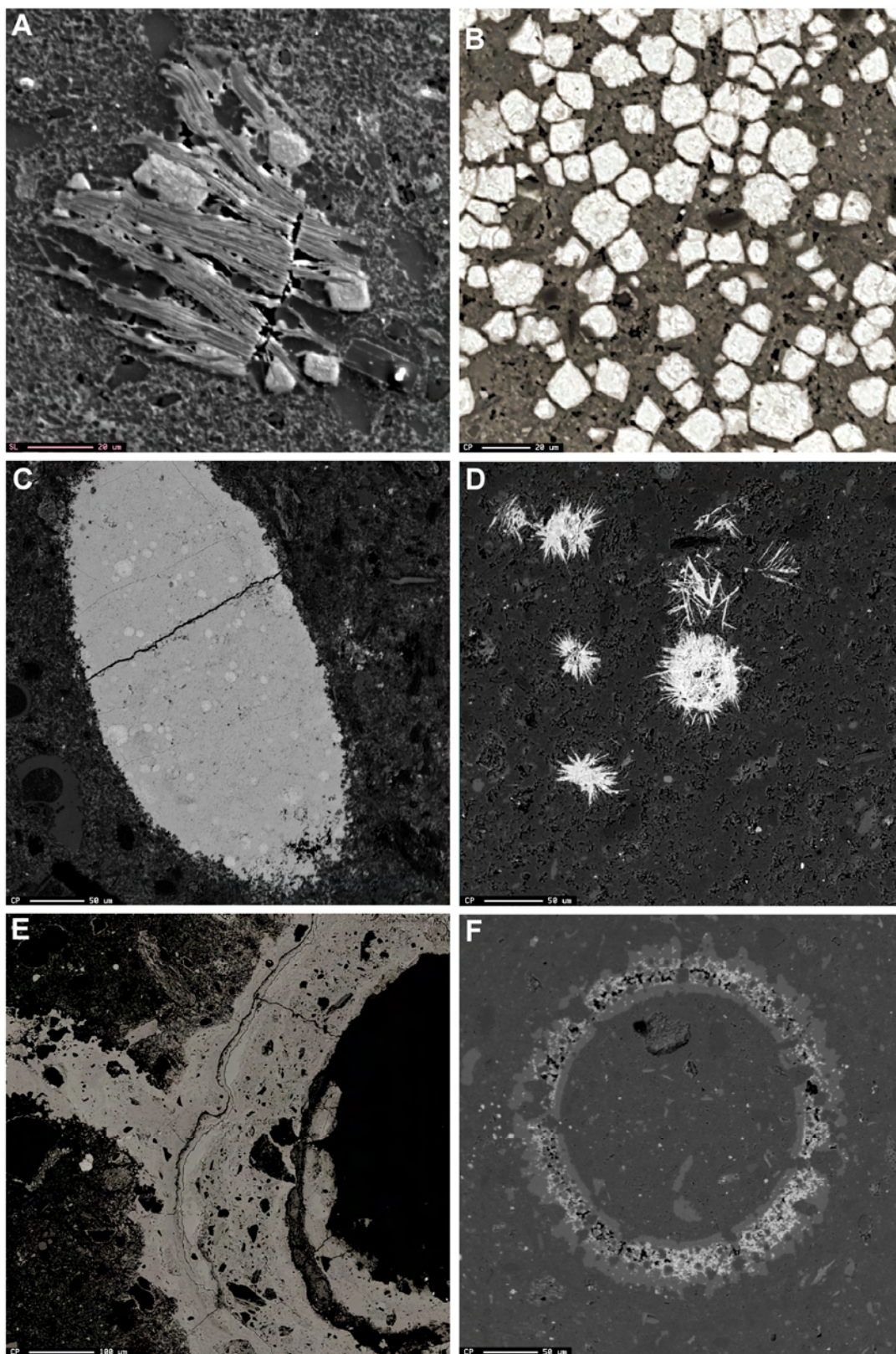


Figura V.20. Otras morfologías de oxihidróxidos de hierro (microscopio electrónico de barrido). A. Cristales euhedrales entre láminas de filosilicatos. B. Agrupaciones de cristales euhedrales. C. Textura masiva con diferenciación de antiguos framboides esféricos. D. Morfologías aciculares. E. Texturas masivas alrededor de vesículas. F. Textura masiva rodeando hueco relleno con carbonato microcristalino.

V.3.2 Mineralogía

En todos los grupos de chimeneas los minerales de hierro se presentan en forma de oxihidróxidos, mientras que sólo en el grupo II lo hacen, además, como sulfuros de hierro. Para la determinación mineralógica se han utilizado técnicas de microscopía óptica y electrónica, así como análisis geoquímicos puntuales realizados mediante microsonda electrónica. Estos minerales pueden ser identificados fácilmente mediante microscopía electrónica de barrido debido a su alta dispersión de electrones y por presentar las microtexturas características anteriormente descritas.

En el caso de los sulfuros de hierro, se ha utilizado el valor de la relación S:Fe para distinguir las diferentes fases que podrían estar presentes en las chimeneas, en concreto greigita y pirita además de mackinawita. La greigita (Fe_3S_4) presenta una relación S:Fe cercana a 57%:43% frente a la pirita (FeS_2) 67%:33%. La disminución de la relación S:Fe alcanzando valores menores de uno indica un aumento de la importancia del oxígeno en la composición de las fases sulfuro durante los procesos de oxidación.

En la [figura V.21](#) se han representado los valores de las relaciones S:Fe de todos los análisis puntuales realizados a sulfuros de hierro, y donde se aprecia que la mineralogía principal tiene relaciones S:Fe muy cercanas a 2:1, es decir, pirita.

En el caso de los oxihidróxidos de hierro no ha sido posible determinar con exactitud la mineralogía principal, pero sí ha sido posible obtener una aproximación utilizando análisis geoquímicos puntuales y determinando la relación Fe:O. El promedio de dicha relación es de 0,70 con variaciones significativas que oscilan entre 0,55 y 0,82, lo que sitúa a los oxihidróxidos en el rango estequiométrico goethita-hematites (0,50-0,67). Dentro de los distintos grupos de chimeneas las diferencias son también significativas, con valores mayores en los grupos I y II (ver [figura V.22](#)).

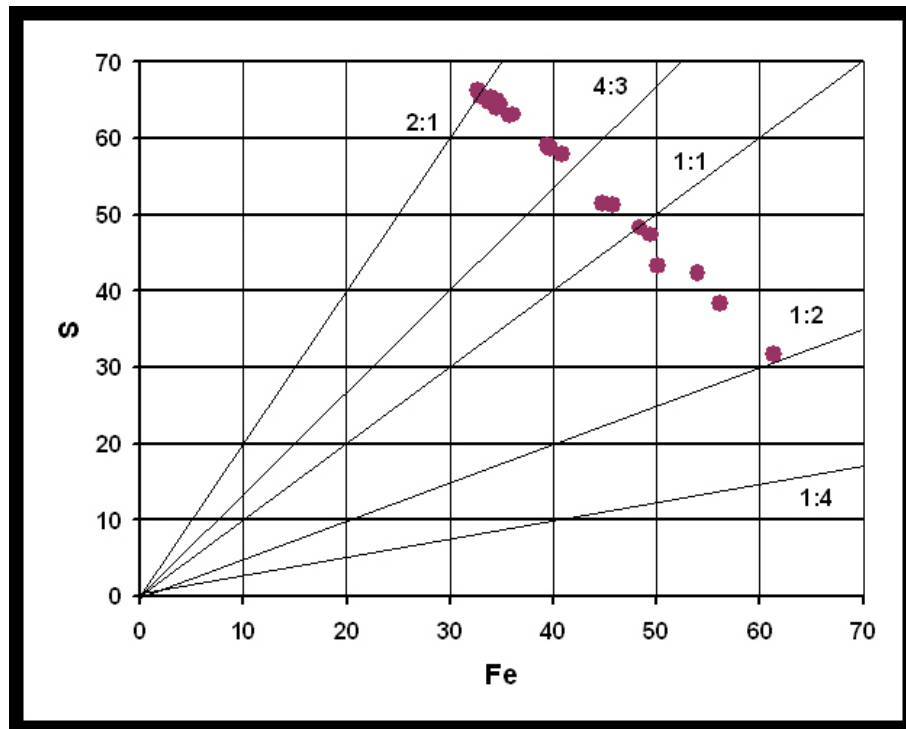


Figura V.21. Diagrama Fe-S donde se han representado todos los análisis geoquímicos puntuales de sulfuros de hierro (chimeneas del grupo II) comparándolos con relaciones S:Fe (2:1 pirita, 4:3 greigita).

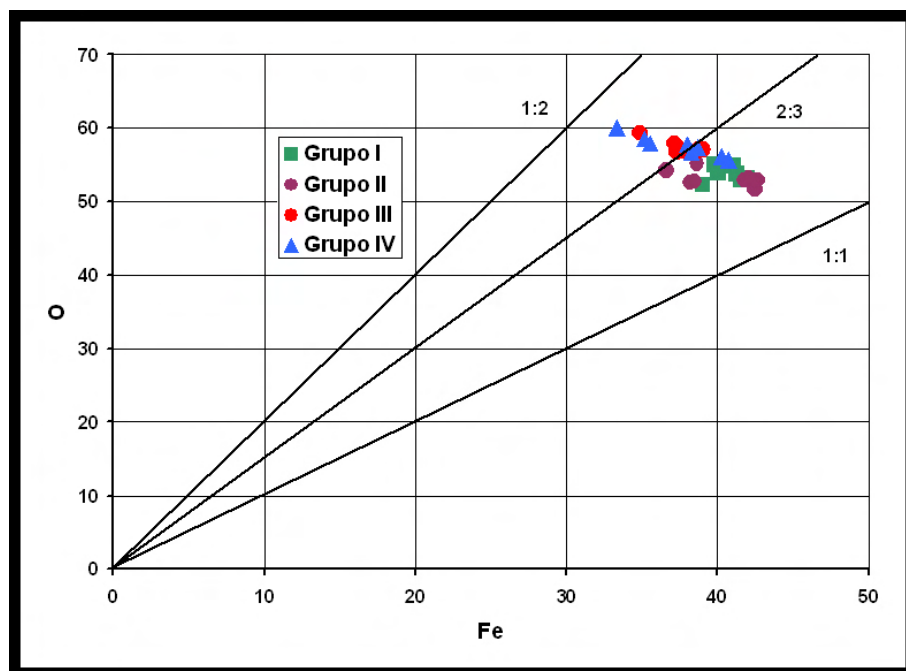


Figura V.22. Diagrama Fe-O donde se han representado los valores obtenidos para algunos análisis geoquímicos puntuales de oxihidróxidos por grupos de chimeneas comparándolos con relaciones Fe:O (1:2 Goethita; 2:3 Hematites).

V.3.3 Geoquímica

Se han realizado análisis geoquímicos puntuales en sulfuros y oxihidróxidos de hierro tanto con morfología framboidal como euhedral. Todos los resultados se han incluido en el [anexo III](#) ordenados por número de chimenea y especificando la mineralogía, textura y morfología de cada uno de ellos.

Los elementos que presentan una mayor concentración, además del hierro, son Mg, Ca, Al, Si, S y P ([tabla V.3](#)), con porcentajes que superan, en alguna ocasión, el 1% en peso. Otros elementos detectados en concentraciones menores (siempre menor del 1%) son Mn, As, Co, Pb, Mo, V, Ni y Zn ([tabla V.4](#)), mientras que las concentraciones para Cu y Ti son lo suficientemente bajas como para no poder ser detectadas mediante análisis puntuales de microsonda electrónica.

Tabla V.3. Promedios de la concentración (% en peso) de elementos mayores (framboides y cristales euhedrales de oxihidróxidos).

| Grupo | Mg | P | Ca | Al | Si |
|-----------------|------|------|------|------|------|
| I | 0,83 | 0,58 | 0,46 | 0,39 | 0,85 |
| II | 1,29 | 0,48 | 0,98 | 0,28 | 0,87 |
| III | 1,11 | 0,63 | 0,59 | 0,72 | 0,84 |
| IV | 1,16 | 0,44 | 0,57 | 0,42 | 0,78 |
| Promedio | 1,13 | 0,54 | 0,61 | 0,56 | 0,82 |

Tabla V.4. Promedios de la concentración (partes por millón) de elementos traza (framboides y cristales euhedrales de oxihidróxidos).

| Grupo | Mn | Pb | As | S | Co | Mo | V | Ni | Zn |
|-----------------|------|------|------|-----|------|-----|------|-----|-----|
| I | 213 | 290 | 914 | 606 | 388 | 220 | - | - | 140 |
| II | 519 | 1402 | 2067 | 220 | 705 | 313 | 637 | 275 | 327 |
| III | 1026 | 490 | 1381 | 389 | 728 | 405 | 1006 | 269 | 462 |
| IV | 789 | 419 | 1296 | 339 | 1527 | 381 | 376 | 369 | 376 |
| Promedio | 686 | 486 | 1348 | 642 | 1003 | 354 | 602 | 309 | 409 |

No se han observado diferencias significativas en las concentraciones de elementos mayores entre grupos de chimeneas, pero sí en las de elementos traza. La concentración de Pb y As en las muestras de chimeneas del grupo II es muy superior a la encontrada en el resto de grupos y está relacionada, posiblemente, con la presencia de sulfuros de hierro en dichas muestras. Para muestras de chimeneas del grupo III, la concentración de Mn y V también es bastante superior al resto.

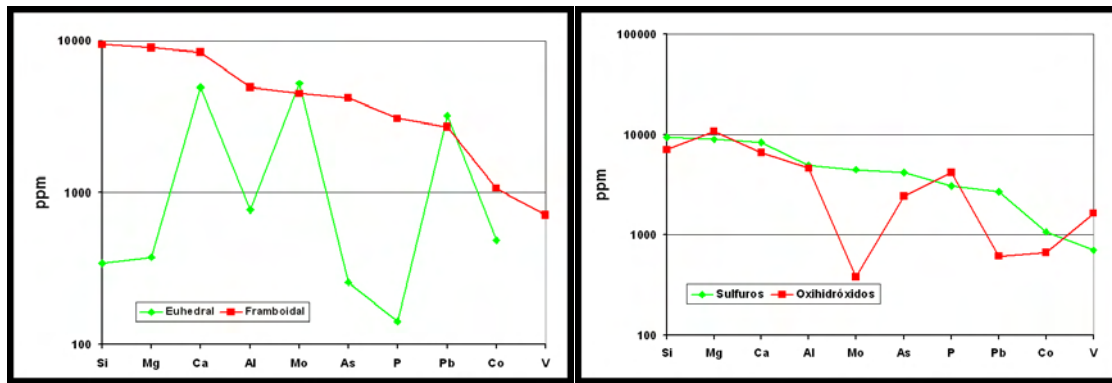


Figura V.23. Comparativa de los promedios de concentración de los principales elementos químicos en muestras de chimeneas del grupo II: entre morfologías (euhedral-framboidal) para sulfuros de hierro a la izquierda, y entre mineralogías (sulfuros-oxihidróxidos) para framboides a la derecha.

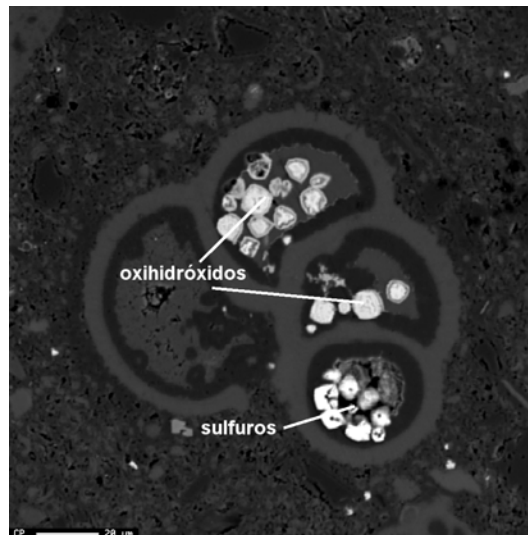
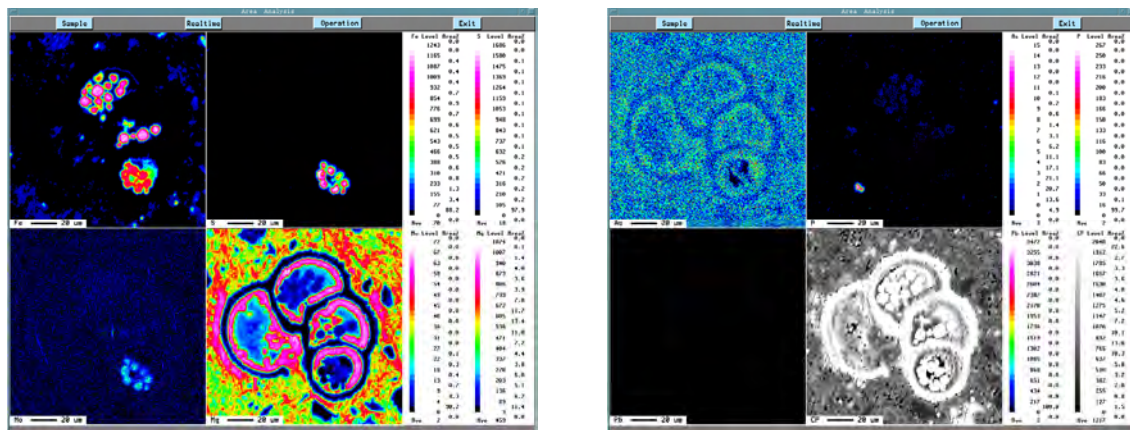


Figura V.24. En la parte superior, mapas de distribución, realizados mediante microsonda electrónica, para Fe, S, Mo, Mg, As, P y Pb (de izquierda a derecha y de arriba abajo) para los cristales euhedrales que se encuentran en el interior de la concha de un foraminífero (imagen inferior tomada mediante microscopio electrónico de barrido) y donde coinciden oxihidróxidos y sulfuros en una muestra de la chimenea 26 (grupo II).

Se han encontrado diferencias significativas al comparar las concentraciones de elementos principales y traza entre mineralogías (sulfuros-oxihidróxidos) y morfologías (euhedrales-framboides). Las comparaciones se han efectuado en muestras de chimeneas del grupo II debido a la coincidencia de mineralogías y morfologías dentro de la misma chimenea (figuras V.23 y V.24).

Entre mineralogías se observa un mayor contenido en Mg, P, Ca, Al y Si en oxihidróxidos frente a sulfuros, aunque las diferencias no son muy grandes. Las mayores diferencias se detectan en As que se concentra preferentemente en sulfuros framboidales, y Mo y Pb en sulfuros tanto framboidales como euhedrales. El V es el único elemento que presenta claramente una preferencia por los oxihidróxidos frente a sulfuros. Además del caso del As, los sulfuros con morfologías framboidales presentan mayores concentraciones en Si, Mg, Ca, P y Al frente a las euhedrales.

En agrupaciones multiframboidales, donde coexisten oxihidróxidos framboidales con cristales euhedrales, también existen diferencias significativas (ver figuras V.25 y V.26). Se ha observado una concentración preferente de Ca en cristales euhedrales frente a As, Pb y V que se concentran, preferentemente, en framboides. El resto de elementos comparados no muestra diferencias significativas.

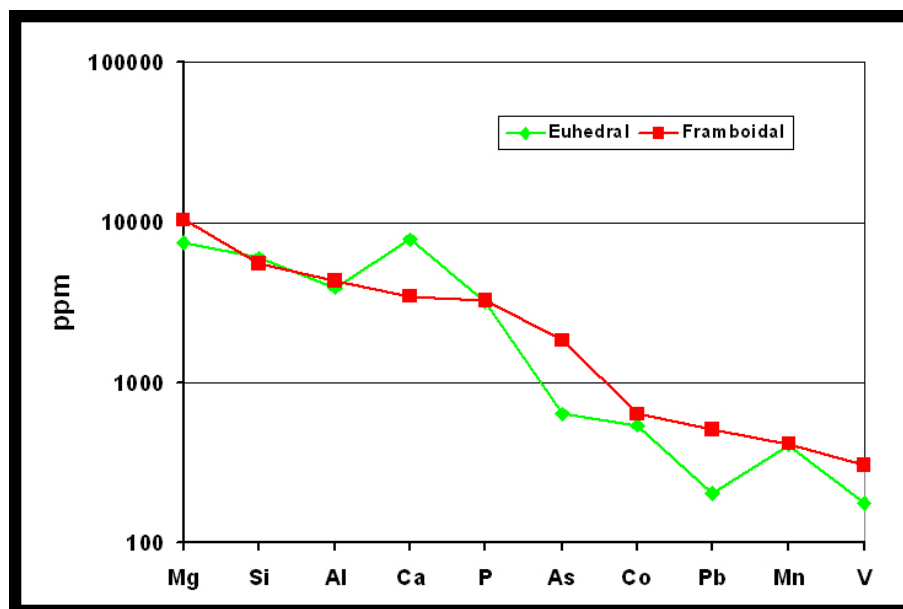


Figura V.25. Gráfica comparativa de promedios de concentraciones para cristales euhedrales y framboides en oxihidróxidos de muestras de chimeneas del grupo IV.

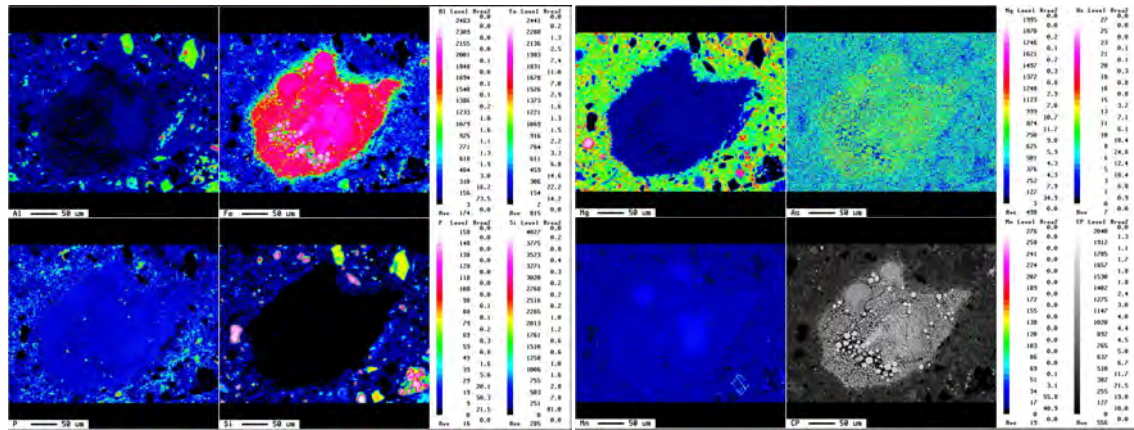


Figura V.26. Mapas de distribución, realizados mediante microsonda electrónica, para Al, Fe, P, Si, Mg, As y Mn (de izquierda a derecha y de arriba abajo) para una agrupación multiframboidal (figura V.17 C) donde coexisten framboides y cristales euhedrales.

También se han encontrado diferencias al comparar morfologías framboidales con textura de microcristales en su interior y antiguos framboides que han perdido dicha textura por disolución y tienen textura masiva en su interior (ver figura V.27). Las principales diferencias se han encontrado en elementos mayores, como Mg, Si, Al, Ca y P, con concentraciones significativamente más bajas en framboides con pérdida de textura interna. También As y Mn muestran esa tendencia. El resto de elementos apenas muestra diferencias entre estas dos morfologías.

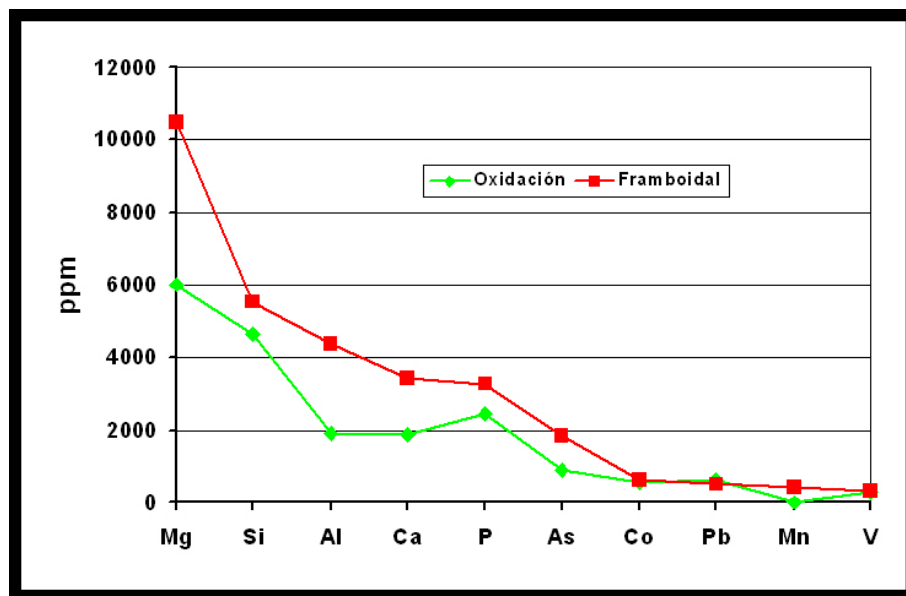


Figura V.27. Comparativa geoquímica entre framboides con textura interna de microcristales y morfologías framboidales con disolución de microcristales y textura masiva en el interior.

V.3.4 Análisis de tamaños

Se han medido tamaños de framboides (diámetros) y euhedrales (eje máximo) para diferentes grupos de chimeneas y localizaciones de los mismos. Los principales estadísticos y la comparativa de resultados pueden observarse en las [tablas V.5 y V.6](#) y en la [figura V.28](#).

Tabla V.5. Principales estadísticos para tamaños (diámetro) de framboides. El tamaño de la muestra es de 2512 framboides.

| Estadísticos de tamaños (diámetro) para framboides Resultados en nanómetros | | | | | Intervalo de confianza para la media al 95% | |
|--|----------|------------|--------|--------|--|-----------------|
| Grupo | Media | Desv. Típ. | Mínimo | Máximo | Límite inferior | Límite superior |
| I | 1261 ±42 | 363,12 | 575 | 2250 | 1177 | 1345 |
| II | 651 ±16 | 230,07 | 218 | 1431 | 619 | 683 |
| III | 1084 ±16 | 647,29 | 219 | 5970 | 1053 | 1116 |
| IV | 1011 ±20 | 503,64 | 333 | 4378 | 972 | 1051 |

Tabla V.6. Principales estadísticos para tamaños (eje máximo) de cristales euhedrales. El tamaño de la muestra es de 2363 cristales.

| Estadísticos de tamaños (eje máximo) para euhedrales Resultados en nanómetros | | | | | Intervalo de confianza para la media al 95% | |
|--|--------|------------|--------|--------|--|-----------------|
| Grupo | Media | Desv. Típ. | Mínimo | Máximo | Límite inferior | Límite superior |
| II | 631±9 | 226,15 | 181 | 1243 | 614 | 649 |
| III | 679±9 | 267,27 | 18 | 1436 | 661 | 697 |
| IV | 896±16 | 357,96 | 199 | 1832 | 866 | 927 |

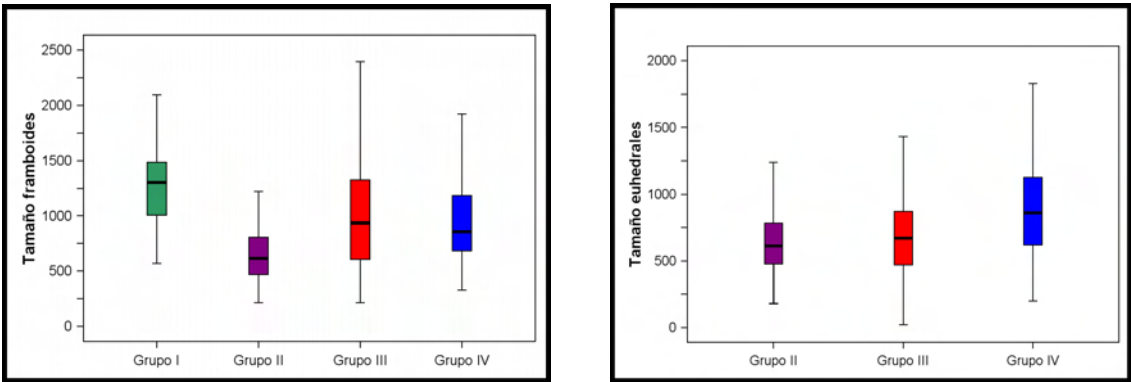


Figura V.28. Diagramas de cajas donde se comparan los tamaños de framboides y cristales euhedrales entre los grupos de chimeneas. No existen datos para cristales euhedrales en muestras del grupo I.

Las muestras del grupo II presentan tamaños medios menores tanto de framboides como de cristales euhedrales. Los tamaños de framboides y cristales euhedrales para mineralizaciones localizadas en conchas de foraminíferos y rellenando porosidad intraclasto se sitúan entre 813-1216 y 588-963 nanómetros respectivamente, es decir, los tamaños tanto de framboides como de cristales euhedrales son mayores en rellenos de porosidad intraclasto, y, además, los tamaños de los cristales euhedrales son menores que los medidos para framboides.

V.3.4.1 Distribuciones de tamaños

Se han elegido varias poblaciones de cristales euhedrales y framboides para realizar medidas de tamaños (longitud del eje mayor-diámetro) siguiendo los siguientes criterios:

- Lugar. Relleno de conchas de foraminíferos (porosidad intraclasto) frente a relleno de porosidades interclastos.
- Morfología. Cristales euhedrales sin textura framboidal en su interior frente a framboides subesféricos con microcristales en su interior.
- Espacio. Diferenciando lugares donde los minerales de hierro ocupan toda la porosidad frente a aquellos sitios donde existe disponibilidad de espacio.
- Mineralogía. Oxihidróxidos y sulfuros de hierro.

Con estos criterios se han obtenido 5 tipos de poblaciones de framboides y cristales euhedrales distintas:

- Tipo 1. Cristales euhedrales de sulfuros de hierro en el interior de conchas de foraminíferos sin llegar a ocupar todo el espacio disponible.
- Tipo 2. Cristales euhedrales de oxihidróxidos de hierro en el interior de conchas de foraminíferos sin llegar a ocupar todo el espacio disponible.
- Tipo 3. Framboides de oxihidróxidos de hierro en el interior de conchas de foraminíferos ocupando la mayor parte del espacio disponible.
- Tipo 4. Framboides de oxihidróxidos de hierro rellenando porosidad interclasto y ocupando la mayor parte del espacio disponible.
- Tipo 5. Cristales euhedrales de oxihidróxidos de hierro rellenando porosidad interclasto y ocupando la mayor parte del espacio disponible.

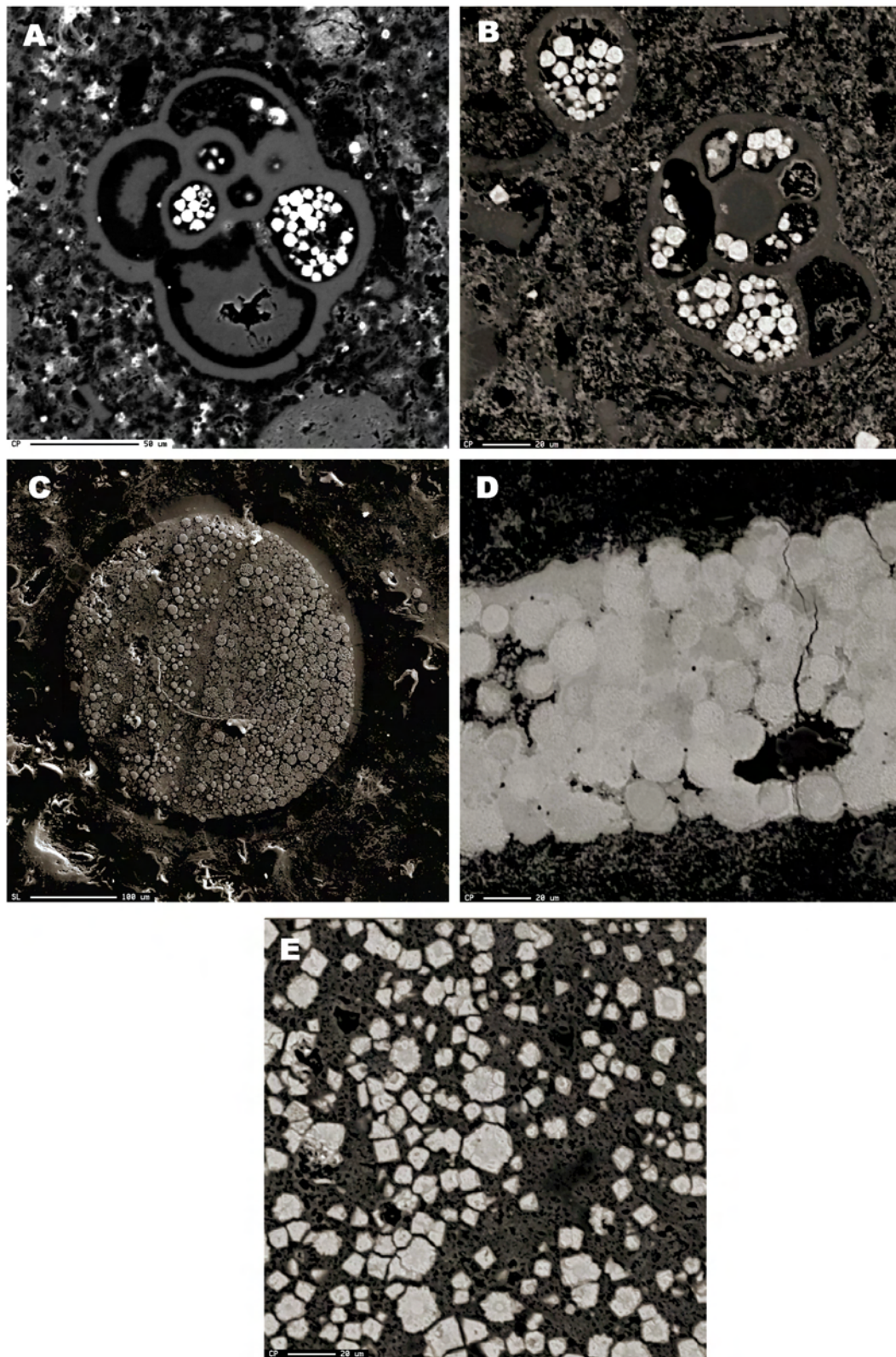


Figura V.29. Imágenes tomadas mediante microscopio electrónico de barrido de los cinco tipo de poblaciones de framboides y cristales euhedrales: A. Cristales euhedrales de sulfuros en conchas de foraminíferos. B. Cristales euhedrales de oxihidróxidos en conchas de foraminíferos. C. Framboides en conchas de foraminíferos. D. Framboides en porosidad interclastos. E. Cristales euhedrales en porosidad interclastos.

Los resultados estadísticos y las formas de las distribuciones de tamaños cristalinos (DTCs) de todas las poblaciones estudiadas se han incluido en el [anexo IV](#).

Formas de las DTCs

En poblaciones de tipo 1 la forma es lognormal con convexidad negativa, mientras que en poblaciones de tipo 2 y 5 la forma es lognormal pura. En poblaciones de tipo 3 se observan tanto formas claramente lognormales como formas lognormales con convexidad negativa, como las de tipo 1. Finalmente, las poblaciones de tipo 4 presentan formas *Ostwald Ripening* bien definidas y también lognormales puras.

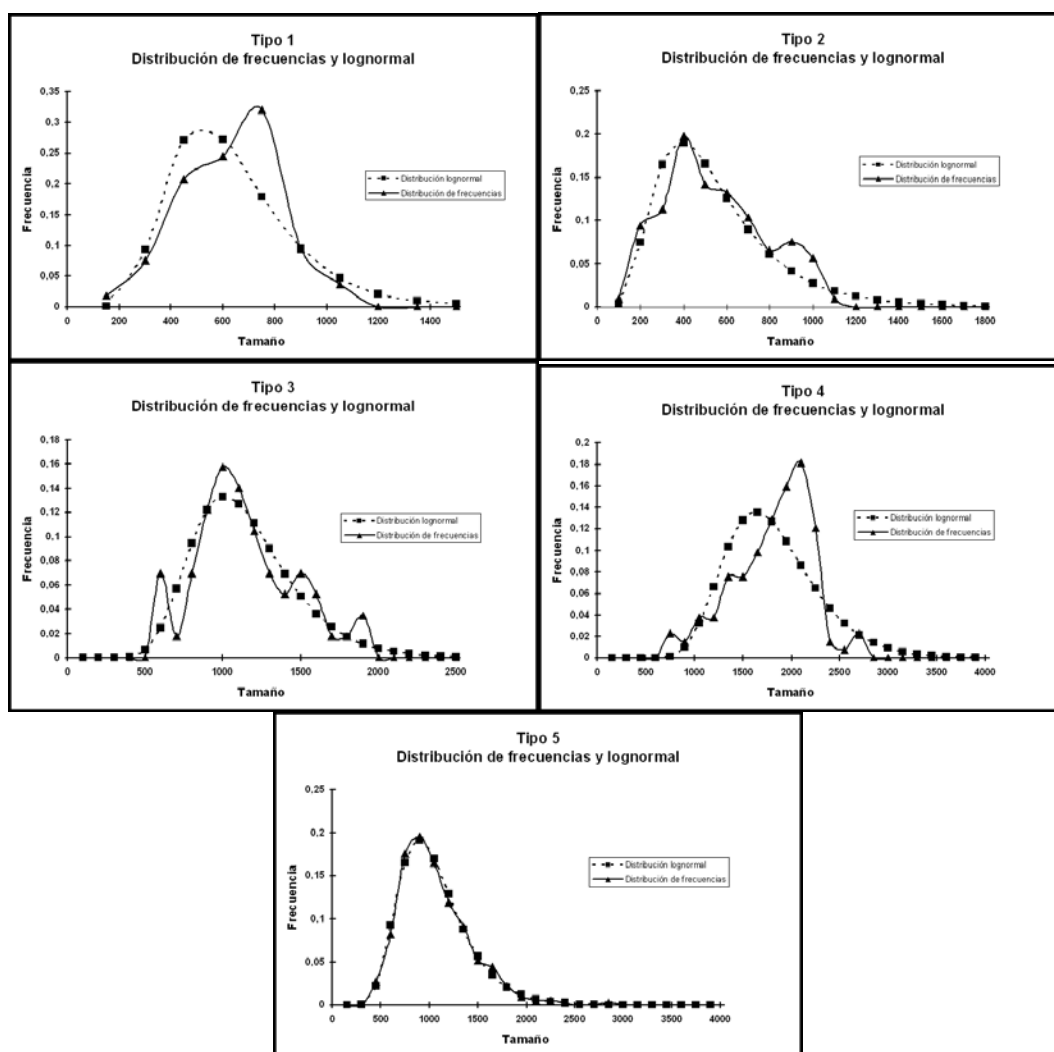


Figura V.30. Formas más representativas de las DTCs de cada tipo de población de cristales y framboides. Tipo 2 y 5 son lognormales puras (se adaptan perfectamente a la distribución lognormal teórica), tipo 4 *Ostwald Ripening*, tipo 1 y 3 formas intermedias lognormales con tendencia negativa hacia *Ostwald Ripening*.

Variaciones de α y β^2

Después de estudiar las formas de las DTCs, se ha estudiado la variación de la varianza (β^2) frente a la media (α) de los logaritmos naturales de las poblaciones de tamaños. El aumento de α se interpreta como crecimiento de los cristales o framboides, mientras que β^2 es una función de la forma de las DTCs y de la variabilidad de tamaños dentro de la población.

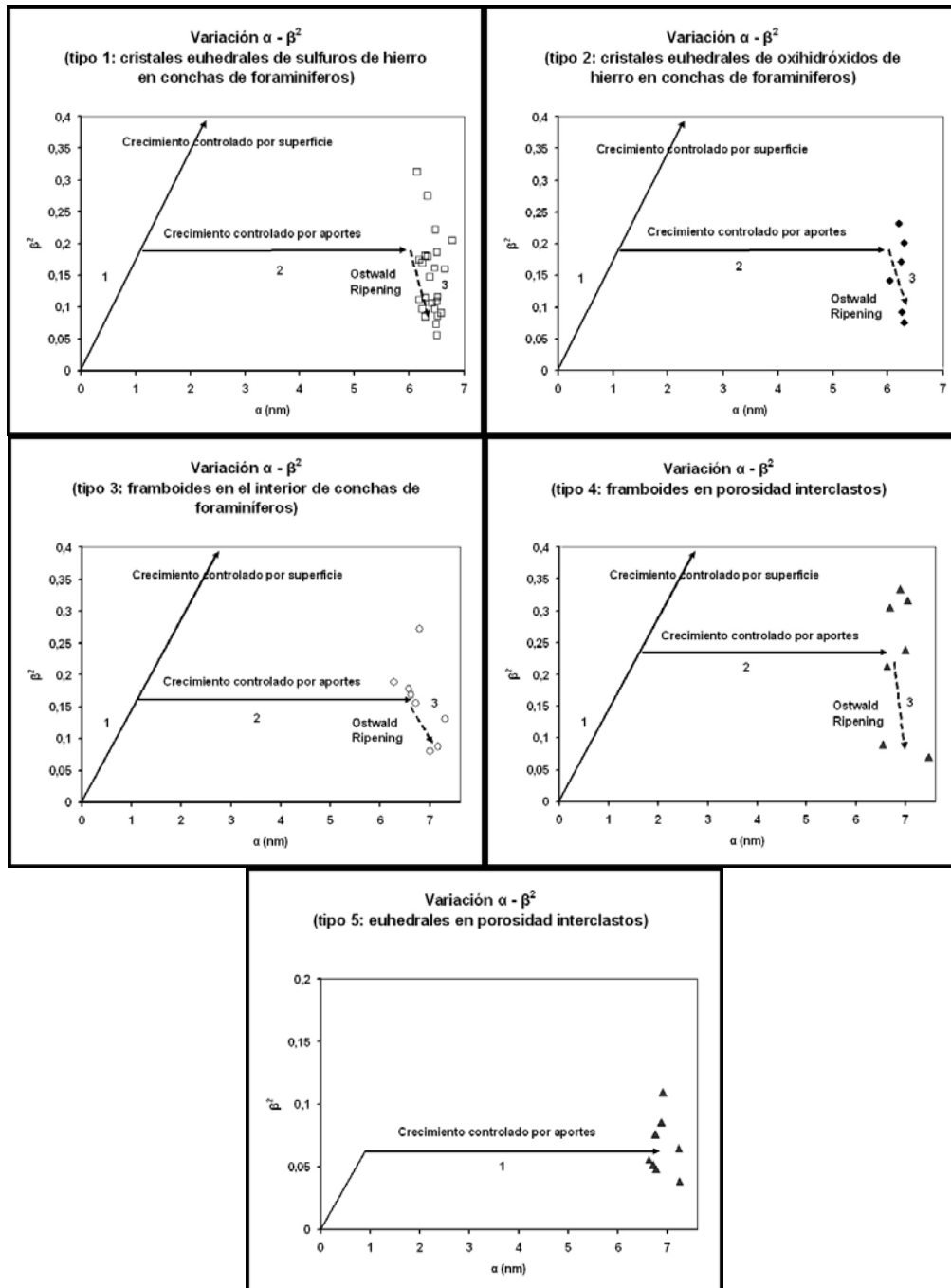


Figura V.31. Variación de β^2 con respecto a α (nanómetros) con trayectorias teóricas que se han incluido en la simulación del programa GALOPER.

Para poblaciones de tipo 1 se observa una disminución del valor de β^2 cuando aumenta α (ver [figura V.31](#)). En poblaciones de tipo 2, aunque se observa una variación parecida de β^2 frente a α para algunas poblaciones, en otras no se aprecia variación de β^2 cuando aumenta α (crecimiento controlado por aportes). Para poblaciones de tipo 3 pasa algo similar: en determinadas poblaciones β^2 no varía cuando aumenta α , mientras que en otras disminuye. Este mismo comportamiento es todavía más manifiesto en poblaciones de tipo 4 con pronunciada disminución de β^2 para valores altos de α . Para poblaciones de tipo 5 apenas se observa variación de β^2 cuando aumenta α .

Para la mayoría de poblaciones se han interpretado las variaciones β^2 - α como un proceso inicial de crecimiento controlado por superficie seguido por crecimiento controlado por aportes, aunque algunas poblaciones de cristales euhedrales parecen tener un único proceso de crecimiento controlado por aportes. En poblaciones de tipo 1, y algunas de tipo 2, 3 y 4 la disminución de β^2 al aumentar α se interpreta como una trayectoria final en sistema cerrado con maduración de *Ostwald*.

Con estas interpretaciones de las variaciones de β^2 frente al aumento de α y las formas de las DTCs se han generado, mediante el programa GALOPER, poblaciones teóricas de cristales que siguen estos patrones de crecimiento y se han comparado, mediante un test χ^2 , con las poblaciones observadas. Los resultados completos de dicha comparación se muestran en las tablas incluidas en el [anexo IV](#), confirmando las hipótesis de nucleación y crecimiento de partida al haberse obtenido niveles de significado mayores que uno en la mayoría de ellas. Un resumen de los mecanismos de crecimiento simulados se ha incluido en la [tabla V.7](#).

Tabla V.7. Resumen de las formas de las DTCs y los mecanismo de crecimiento simulados para cada uno de los tipos de población.

| Tipo de población | Forma de la DTC | Mecanismos de crecimiento simulados |
|--------------------------|-------------------------------------|--|
| 1 | Lognormal – casi lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes, <i>Ostwald Ripening</i> |
| 2 | Lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes |
| 3 | Lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes |
| 4 | <i>Ostwald Ripening</i> – lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes, <i>Ostwald Ripening</i> |
| 5 | Lognormal | Crecimiento dependiente de aportes |

VI Discusión

VI.1 Oxidación anaeróbica de metano y reducción de sulfatos: papel de los microorganismos en la precipitación de carbonatos

Hasta la fecha, no se han reportado evidencias directas de emisiones actuales de metano y otros hidrocarburos a la hidrosfera en el Golfo de Cádiz. Aunque los hidrocarburos son consumidos en el interior del sedimento, existen pequeños parches de sedimento cubiertos por bacterias gigantes que oxidan sulfuro que sitúan, localmente, la oxidación anaeróbica de los mismos cerca del interfaz agua-sedimento (Niemman et al. 2006). Este hecho es interpretado por varios autores como la existencia de un periodo actual de escasa actividad en la emisión de metano (León et al. 2006). Sin embargo, son muchas las evidencias que muestran que han existido periodos con mayor actividad, como pueden ser las estructuras asociadas a volcanes de fango y sobre todo la existencia de carbonatos autigénicos formados a partir de la oxidación anaeróbica de hidrocarburos y reducción de sulfatos con importante participación de microorganismos en dichos procesos. La relación entre carbonatos y metano como fuente de carbono ha sido establecida por diversos autores a partir, principalmente, del empobrecimiento en ^{13}C de dichos carbonatos (Díaz-del-Río et al. 2003; León et al. 2006; Magalhães et al. 2006; Merinero et al. 2006b) y la identificación de biomarcadores característicos de fauna quimiosintética que obtiene su energía vital a partir de la oxidación de metano (Menor-Salván et al. 2006, 2007; Niemman et al. 2006; Ruiz-Bermejo et al. 2008). Es posible establecer la relación entre metano, hidrocarburos, actividad microbiana y precipitación de carbonatos a partir del estudio de diversos rasgos asociados a los carbonatos autigénicos (Peckmann y Thiel 2004).

En este estudio se han analizado los siguientes aspectos para establecer dicha relación, con especial desarrollo de aquellos para los cuales se han obtenido datos durante esta investigación:

1. Ambiente geológico y rasgos estructurales del fondo marino.
2. Existencia de asociaciones faunales quimiosintéticas.
3. Microfábricas características de carbonatos.
4. Valores de $\delta^{13}\text{C}$.
5. Biomarcadores característicos de fauna quimiosintética.

VI.1.1 Ambiente geológico y rasgos estructurales

La gran variedad de estructuras de fondo marino debidas a la emisión de fluidos presentes en el Golfo de Cádiz (ver [apartado III.3](#)) está relacionada con la estratégica posición geológica y oceanográfica que ocupa en el noroeste del Océano Atlántico. De esta manera, se ha reportado la existencia de movimientos gravitacionales relacionados con la tectónica salina de unidades del Triásico y Mioceno medio compuestas por materiales plásticos ([Maestro et al. 2003](#)) que podrían ser responsables de la disociación de hidratos de gas y la correspondiente liberación de metano en el interior del sedimento, además de la descompresión de compartimentos de hidrocarburos presentes en capas profundas. La tectónica compresiva que afecta a la Unidad Alóctona del Golfo de Cádiz producto de la convergencia entre las placas de África y Eurasia podría ser el origen de algunas estructuras de emisión de fluidos ricos en hidrocarburos ([Maldonado et al. 1999](#)) mediante el establecimiento de vías tectónicas de escape de fluidos ricos en hidrocarburos. Finalmente, la desestabilización de hidratos de gas generada por eventos periódicos de calentamiento del flujo de agua procedente del Mediterráneo es otro de los procesos a los que se atribuye la liberación de metano en el interior del sedimento ([Gardner et al. 2001](#)). Este último proceso es propuesto por [León et al. \(2006\)](#) como la causa de la formación de las estructuras en forma de cráter o *pockmarks* presentes en el fondo marino del Golfo de Cádiz.

La distribución de volcanes de fango en el Golfo de Cádiz parece estar controlada por la presencia de fallas profundas que facilitan la migración de sedimentos fluidificados ([Medialdea et al. 2004](#)). La identificación de estructuras en forma de árbol

de Navidad cuyo origen puede atribuirse a múltiples eventos eruptivos seguidos por fases de inactividad (Somoza et al. 2003) es una evidencia de variaciones temporales en la actividad de los volcanes de fango. La presencia de costras y planchas de carbonatos en la parte superior de antiguos conos de volcanes de fango y su ausencia en los más jóvenes indica que durante periodos de inactividad es posible la formación de carbonatos autigénicos por oxidación anaeróbica de metano (Kopf et al. 2004), aunque para la formación de las estructuras cónicas de los volcanes es necesario la intercalación de periodos de inactividad con erupciones de sedimentos fluidificados (León et al. 2006).

Son numerosos los montículos de carbonatos presentes en el Golfo de Cádiz, con alturas de hasta 250 metros y escarpes de hasta 25° (Díaz-del-Río et al. 2003; León et al. 2006). Las chimeneas de carbonatos están asociadas a estos montículos y se sitúan en las crestas y a lo largo de los flancos de los mismos. Otros carbonatos autigénicos con morfologías planares se han asociado a volcanes de fango y a periodos de muy poca actividad de emisión de metano (Peckmann et al. 2001). Sin embargo, las chimeneas parecen responder a antiguos periodos de mayor actividad en la emisión, ya que la observación directa de estructuras similares en otros lugares, con intensa descarga de metano, demuestra la emisión de gases directamente a la hidrosfera a través de chimeneas de carbonatos (Peckmann et al. 2001; Michaelis et al. 2002, en el Mar Negro).

Por lo tanto, durante pasados periodos de mayor actividad en la emisión de metano se ha ido formando la gran diversidad de estructuras presentes en el fondo marino del Golfo de Cádiz como los volcanes de fango, las estructuras en forma de cráter y los montículos de carbonatos. Durante dicha actividad los hidrocarburos han sido consumidos en el interior del sedimento por consorcios de arqueas y bacterias mediante oxidación anaeróbica junto con la reducción de sulfatos y la producción de sulfuro de hidrógeno.

VI.1.2 Asociaciones faunales

Los elevados flujos de sulfuro de hidrógeno asociados a emisiones de metano es aprovechado por comunidades thiotróficas para su desarrollo, por ejemplo, bacterias gigantes como *Beggiatoa* sp., bivalvos quimiosintéticos como *Calyptonea* sp., y por varias especies de gusanos de tubo (Sibuet y Olu 1998). Estos organismos pueden ser

utilizados como indicadores de flujos de metano y su consumo en sedimentos cercanos a la interfaz agua-sedimento. No son muchas las referencias sobre la identificación de comunidades quimiosintéticas en el Golfo de Cádiz. [Niemman et al. \(2006\)](#) reconocen tres tipos de fauna quimiosintética en el Golfo de Cádiz:

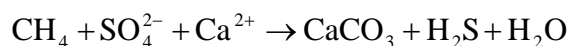
1. Alfombras de bacterias blancas que están asociadas a elevados flujos locales de formación de sulfuro.
2. Bivalvos *Acharax* sp. de la familia *Solemyidae*, también identificados por [Gardner \(2001\)](#), son bentónicos, thiotróficos y viven en lugares con emisiones bajas o moderadas de metano y sulfuro.
3. Gusanos de tubo, también identificados por [Pinheiro et al. \(2003\)](#), que obtienen su energía a partir de bacterias simbióticas, metanotróficas o thiotróficas. Según datos de empobrecimiento en ^{13}C (hasta -40‰) en lípidos procedentes de gusanos de tubo, su alimentación estaría basada en bacterias thiotróficas o mezcla metanotróficas/thiotróficas.

La presencia de estas comunidades en el Golfo de Cádiz puede ser interpretada como la existencia de flujos de metano procedente de capas inferiores del sedimento y su consumo mediante oxidación anaeróbica en zonas cercanas a la interfaz agua-sedimento, con posterior producción de sulfuro de hidrógeno debido a la reducción de sulfatos.

VI.1.3 Mineralogía y fábricas de carbonatos

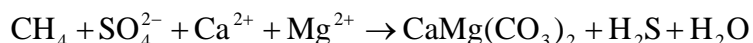
VI.1.3.1 Mineralogía de las chimeneas

Como se describió en el [apartado I.2.3](#) la reducción de sulfatos junto con la oxidación anaeróbica del metano y otros hidrocarburos favorece la precipitación de carbonatos mediante un incremento localizado de la alcalinidad (por ejemplo, [Paull et al. 1992](#); [Thiel et al. 1999](#)). Dicho proceso está representado por la ecuación ([Ritger et al. 1987](#)):



Además, el sulfato libre en las aguas del océano se encuentra en forma de pares sulfato-magnesio, por lo que su reducción implica la liberación de Mg^{2+} . El empobrecimiento en sulfato, bajas concentraciones de fosfatos y la disponibilidad de

magnesio provocan la formación de dolomita (Vasconcelos y McKenzie 1997; Warthmann et al. 2000):



La disponibilidad de Fe^{2+} puede variar la composición de la dolomita, formándose dolomita rica en hierro o incluso ankerita, con la que forma una solución sólida limitada en el sistema $\text{Ca}(\text{MgCO}_3)_2$ - $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ (Reeder y Dollase 1989).

Las chimeneas del Golfo de Cádiz están compuestas principalmente por dolomita y/o ankerita, lo cual es un indicador de formación en un ambiente con pH alto, baja concentración de fosfatos y sulfatos, alta disponibilidad de Fe^{2+} y alta velocidad del proceso de reducción de sulfatos, y por lo tanto, alta velocidad de emisión de metano.

VI.1.3.2 Aspectos morfológicos y texturales

Las chimeneas del Golfo de Cádiz muestran abundantes evidencias de atrapamiento y escape de gases: presencia de vesículas, puntuación y determinadas grietas y fracturas, que pueden interpretarse como el resultado de la interacción entre las burbujas de gas atrapadas y el carbonato formado por oxidación anaeróbica del metano. La superficie interna correspondiente a conductos centrales paralelos a las paredes de las chimeneas también presenta estas características por lo que la circulación de gases por su interior es el proceso más probable para su formación.

También existen evidencias de variación en la velocidad de escape de los gases. El relleno de cavidades, conductos e incluso el taponamiento de los mismos parecen el producto de la disminución en la velocidad de emisión de metano: el enrollamiento de las paredes de las chimeneas en forma de pergamino puede ser el primer síntoma de disminución del flujo, mientras que el taponamiento podría producirse por colapso de las paredes en torno a la parte apical del conducto. La textura que presentan las paredes de las chimeneas se corresponde con flujos de mayor velocidad, mayor capacidad de arrastre de sedimento y atrapamiento de mayor porcentaje de clastos y de mayor tamaño que las texturas que se corresponden con el relleno de cavidades y conductos, que evidencian una menor capacidad de arrastre. Según estos supuestos, algunas chimeneas habrían sufrido hasta 4 episodios diferentes de emisión de metano, con taponamiento de varios conductos y reactivación de la emisión con reforzamiento de las paredes de la

chimenea, y finalmente el colapso de la estructura con taponamiento del último conducto (ver datos de la chimenea 16 en [anexos I y II](#)).

VI.1.3.3 Fábricas de carbonatos

Como se describió en el [apartado V.2.1](#), se han observado diferentes microfábricas características de carbonatos asociados a emisiones de metano y otros hidrocarburos:

- Pellets y peloides de morfología elipsoidal, tamaño uniforme (entre 5 y 10 μm), contorno regular y bordes nítidos.
- Grumos o coágulos de carbonatos (*clotted*) con textura interna borrosa y contorno y tamaños irregulares.
- Nódulos esféricos de carbonato microcristalino con zonación en el contenido en hierro y con framboides de pequeño tamaño (<2 μm) alrededor.

Los pellets y peloides pueden interpretarse como restos de la actividad metabólica de algunos organismos quimiosintéticos ([Mazzini et al. 2005](#)) como los gusanos de tubo ([Peckmann et al. 2005](#)) a causa de su similitud con pellets fecales (morfología elipsoidal y tamaño uniforme). Las microfábricas de grumos o coágulos (*clotted*) son interpretadas por diversos autores como resultado de la formación de microambientes químicos en el interior del carbonato debido al metabolismo microbiano ([Peckmann et al. 2002](#); [Buggish y Krumm 2005](#)). La formación de nódulos esféricos de carbonato y la zonación en el contenido en hierro se atribuye a la actividad microbiana que continúa en el interior de pequeños orificios y vesículas con atrapamiento de gas ([Coleman y Raiswell 1995](#); [Peckmann et al. 1999a](#)).

VI.1.3.4 Sulfuros de hierro

El proceso de oxidación anaeróbica del metano junto con la reducción de sulfatos libera gran cantidad de sulfuro de hidrógeno, que en condiciones de alto contenido en Fe^{2+} provoca la precipitación de sulfuros de hierro ([Berner 1984](#); [Schoonen 2004](#)). Además de azufre y hierro, la disponibilidad de espacio, la presencia de materia orgánica y la conservación de las condiciones reductoras son otros requisitos necesarios para la formación de sulfuros ([Berner 1984](#)), por eso su presencia suele estar asociada a porosidad interna de los carbonatos que, como en el caso de las chimeneas

del Golfo de Cádiz, suele concentrarse en el interior de conchas de foraminíferos y otros restos de organismos, así como en porosidad generada entre el resto de componentes.

Las principales texturas observadas en los sulfuros de hierro son framboidales y euhedrales. Aunque los cristales euhedrales pueden formarse a expensas de framboides por recristalización y evolución textural de los mismos (Martínez-Frías et al. 1997; Merinero 2005), la diferencia en las condiciones de sobresaturación condiciona la formación de una u otra textura (Passier et al. 1999; Ohfuji y Rickard 2005). La textura framboidal es el resultado de una alta velocidad de nucleación, mayor que la velocidad de crecimiento y que el aporte de nutrientes, Fe^{2+} principalmente, en condiciones de alta sobresaturación con respecto a monosulfuros de hierro y pirita. Sin embargo, cuando las condiciones de sobresaturación son bajas, la velocidad de formación de sulfuros de hierro es lenta pero mayor que la de aporte de nutrientes, y tiene lugar en forma de cristales euhedrales (Passier et al. 1999). La presencia de microorganismos implicados en la reducción de sulfatos puede ser aprovechada por los sulfuros de hierro para su nucleación en la superficie de las bacterias o en algunos materiales extracelulares (Fortin y Langley 2005), aunque con los métodos de estudios utilizados no se ha podido constatar este hecho en las chimeneas del Golfo de Cádiz.

La presencia de materia orgánica queda de manifiesto por los restos que se acumulan en los intersticios de la textura framboidal y en forma de inclusiones paralelas a las caras de los cristales euhedrales. La gran cantidad de aminoácidos detectados en el interior de las chimeneas también confirma la conservación de materia orgánica. Los oxihidróxidos de hierro que se encuentran también en las chimeneas de carbonatos del Golfo de Cádiz conservan la morfología original de los sulfuros de hierro durante el proceso de oxidación y pseudomorfismo a partir del cual se forman. Además en las chimeneas del grupo II (por ejemplo chimeneas 18 y 26) se produce coexistencia de fases de sulfuros y oxihidróxidos incluso en el interior de la misma concha de foraminífero.

Por lo tanto, los sulfuros y los oxihidróxidos de hierro presentes en las chimeneas son evidencias del proceso de reducción de sulfatos, que en condiciones anaeróbicas y en presencia de materia orgánica y otros donantes de electrones está relacionado con la actividad de bacterias sulfato reductoras.

VI.1.4 Composición isotópica del carbono en chimeneas

La práctica totalidad del metano que consigue alcanzar las capas de sedimentos más superficiales del Golfo de Cádiz es consumido mediante oxidación anaeróbica. Dicho consumo está acompañado de la reducción de sulfatos con relaciones AOM/SR inferiores a 1 (Niemman et al. 2006) indicando la presencia de otros donantes de electrones además del metano: materia orgánica procedente de zonas con alta actividad biológica en capas superiores del océano Atlántico, y/o otros hidrocarburos más pesados que el metano, lo que explica el origen principalmente termogénico del metano emitido (Nuzzo et al. 2005, Stadnitskaia et al. 2006).

Se han obtenido valores de $\delta^{13}\text{C}$ para metano procedente de sedimentos del Golfo de Cádiz que oscilan entre -23 y -67‰ (Stadnitskaia et al. 2006) y -48‰ (Nuzzo et al. 2005), mientras que para otros hidrocarburos de cadena más larga (2 y 3 carbonos) los valores son mayores y oscilan entre -13 y -34‰ (Stadnitskaia et al. 2006). Esto implica una mezcla de origen microbiano y termogénico para el metano, mientras que para otros hidrocarburos más pesados el origen sería exclusivamente termogénico. Los carbonatos asociados a emisiones de metano se caracterizan por presentar valores bajos de $\delta^{13}\text{C}$, aunque significativamente mayores que los del metano que sirve como fuente de carbono, lo que indica que en la formación de los mismos se produce aporte de carbono de otras fuentes (Peckmann y Thiel 2004), como pueden ser materia orgánica y otros hidrocarburos más pesados que el metano. En el caso de las chimeneas de carbonatos del Golfo de Cádiz, los valores medidos de $\delta^{13}\text{C}$ oscilan entre -9,24‰ y -38,36‰ lo que evidencia su formación a partir de oxidación anaeróbica de metano principalmente de origen termogénico. Por grupos de chimeneas, las muestras del grupo II presentan los valores más altos de $\delta^{13}\text{C}$, con un valor mínimo de -21,97‰, y un origen exclusivamente termogénico del metano, mientras que las muestras de los grupos III y IV presentan los valores menores y por lo tanto ciertas evidencias de mezcla de metano de origen termogénico y biogénico (ver apartado V.2.5).

VI.1.5 Biomarcadores

VI.1.5.1 Contaminación por fuentes externas y componentes alóctonos

Debido al origen de las muestras (interior del sedimento del océano Atlántico), existe posibilidad de contaminación con componentes solubles procedentes de carburantes y de otros hidrocarburos. La ausencia de fenoles y PAHs (hidrocarburos aromáticos policíclicos de alto peso molecular, principalmente fenantreno), componentes habituales de carburantes contaminantes (Brocks et al. 2003) descarta la contaminación por esta vía. Además, la ausencia de PAHs, reteno, hopanos e hidrocarburos de cadena larga (las cadenas entre C_{27} y C_{31} están relacionadas con la existencia de lípidos céreos derivados de plantas superiores) descarta la posibilidad de contaminación con materiales de origen terrígeno, producto de la combustión de maderas y carburantes, bitúmenes no singenéticos y otros componentes alóctonos.

VI.1.5.2 Preservación de materia orgánica

La detección de aminoácidos en todas las muestras indica la presencia de materia orgánica moderna de origen diverso y desconocido en el interior de las chimeneas. Esta materia orgánica ha podido quedar conservada en huecos y porosidad primaria, como el interior de las conchas de foraminíferos y ostrácodos, y estaría asociada con la formación de sulfuros de hierro en estos lugares confinados. La mayor abundancia y variedad de aminoácidos detectados en la chimenea 19, correspondiente al grupo II, implica una mejor conservación de la materia orgánica a causa de una menor exposición a las condiciones oxidantes como así también lo atestigua la presencia de sulfuros de hierro no oxidados a oxihidróxidos en las muestras de este grupo.

VI.1.5.3 Origen de alcanos e isoprenoides

La distribución de n-alcanos con predominancia de $n-C_{14}$ en el rango $n-C_{10}$ a $n-C_{20}$ es consistente con el aporte de lípidos a partir de arqueas y bacterias sulfato reductoras (Peckmann y Thiel 2004). La diagénesis de mono y dialquil-gliceril éteres y ésteres unidos a ácidos grasos procedentes de bacterias sulfato reductoras (SRB) podría generar los correspondientes alcanos y alcoholes terminales (Orphan et al. 2001). La presencia del isoprenoide crocetano puede atribuirse a arqueas que consumen metano en condiciones anaeróbicas (Hinrichs et al. 2000), mientras que el resto de isoprenoides (fitano, pristano, norpristano y farnesano) podrían tener su origen en la diagénesis del

arqueol e hidroxiarqueol ([Peckmann y Thiel 2004](#)). Es más, la mayor abundancia del fitano y la menor importancia del pristano sugieren su origen a partir de lípidos isopreniles de arqueas ([Peckmann y Thiel 2004](#)). La abundancia del pristano y del fitano aumenta con la maduración térmica de los sedimentos ([Hinrichs et al. 2000](#)), pero la presencia de aminoácidos, alcoholes y otros compuestos carbonilos (por ejemplo nonanal) en las zonas internas de las muestras sugiere que la materia orgánica es relativamente inmadura y que la abundancia de isoprenoides regulares está relacionada directamente con la diagénesis de lípidos procedentes de arqueas (hidrólisis de isoprenil gliceril éteres) y no con la maduración térmica de la materia orgánica.

VI.2 Condiciones físico-químicas

VI.2.1 Composición geoquímica de las chimeneas

De acuerdo con varios autores (por ejemplo, [Werne et al. 2002](#); [Sageman et al. 2003](#); [Algeo y Maynard 2004](#); [Riquier et al. 2006](#)) existen tres tipos de fracciones que determinan la composición geoquímica de las rocas sedimentarias:

1. Una fracción detrítica de origen terrígeno.
2. Una fracción biogénica compuesta por carbonatos, sílice o materia orgánica.
3. Una fracción autigénica representada por sulfuros e oxihidróxidos insolubles.

En el caso de las chimeneas del Golfo de Cádiz y para determinar la relación de los diferentes elementos con los principales componentes de las mismas se han realizado correlaciones de los elementos principales y traza con Ca (fracción biogénica), Si (fracción detrítica) y Fe (fracción autigénica) y cuyos resultados se incluyeron en el [apartado V.2.3](#).

En el caso de la fracción detrítica, que se correspondería con los componentes que se han denominado clastos no esqueléticos, los elementos que estarían asociados a la misma serían Si, Al, K, Ti, Zr y Cr además de las tierras raras. Dichos elementos forman parte de cuarzo, filosilicatos, feldespatos y óxidos de hierro y titanio. En el caso especial del Zr y Ti, estos elementos suelen concentrarse en minerales accesorios como ilmenitas, rutilos, circones y augitas, que están asociados a la fracción más gruesa de sedimentos siliciclásticos ([Calvert et al. 1996](#)) y por lo tanto con mayores velocidades de emisión de fluidos. En general, las mayores concentraciones de estos elementos se han detectado en muestras de los grupos I y II, que también contienen mayores porcentajes de clastos y otros minerales incluidos en la fracción detrítica, por lo que la velocidad de emisión de fluidos habría sido superior para los grupos I y II frente a los grupos III y IV.

Dentro de la fracción biogénica, teniendo en cuenta la correlación con Ca, sólo es posible incluir al Ba y Sr, elementos que pueden sustituir al Ca en la estructura de los carbonatos. La correlación fue negativa para Fe, Mg, Na y P.

Los elementos correlacionados positivamente con Fe, y por lo tanto que se incluyen en la fracción autigénica de las chimeneas, son Mn, V, As, Zn, Ni, Co y Pb.

Además, el Fe se pudo correlacionar negativamente con el Ca, lo que implica que la incorporación de Fe a los carbonatos se realiza en detrimento del Ca, y viceversa. Los elementos correlacionados con Fe, además de sustituir a este en la estructura de la dolomita rica en hierro y la ankerita, han sido detectados mediante análisis puntuales en sulfuros y oxihidróxidos de hierro, con enriquecimientos significativos con respecto a los resultados obtenidos en la geoquímica de roca total (figura VI.1). Además, como se vio en el apartado V.3.3 sobre geoquímica de sulfuros y oxihidróxidos de hierro, existe una concentración preferente de As y Pb en sulfuros, y de V en oxihidróxidos, aunque en general se puede decir que los contenidos de elementos asociados al Fe son superiores en sulfuros con morfología framboidal frente al resto de morfologías y mineralogías.

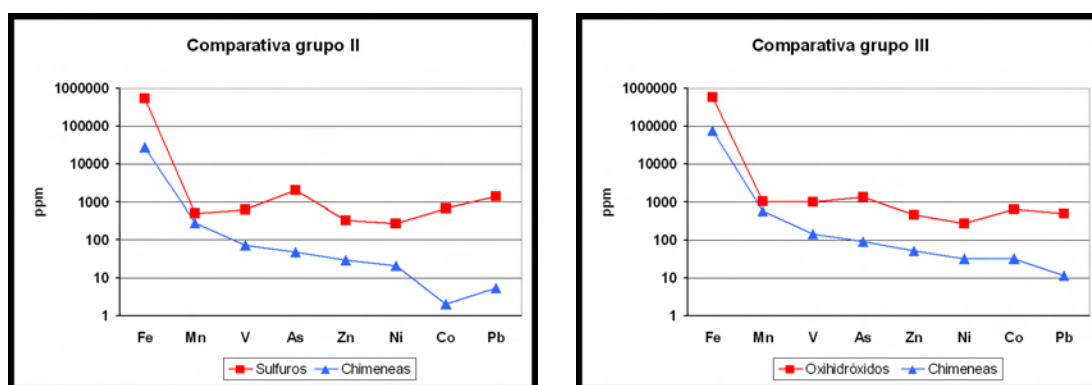


Figura VI.1. Gráficos comparativos, con escala logarítmica, de los enriquecimientos relativos de sulfuros (grupo II) y oxihidróxidos (grupo III) con respecto a valores de geoquímica de roca total de las chimeneas.

Un caso especial es el del Mg, elemento presente en los carbonatos como miembro de la dolomita y que se ha correlacionado negativamente con Ca, por lo que, al igual que el Fe, su incorporación a los carbonatos se realiza en detrimento del Ca. Sin embargo, su correlación con Si resultó negativa, lo que implica que el Mg es más abundante en aquellas chimeneas que presentan un menor contenido en componentes de origen terrígeno, y por lo tanto en aquellas chimeneas formadas bajo una menor velocidad de emisión de fluidos, ya que una mayor velocidad implicaría mayor capacidad de arrastre y por lo tanto de incorporación de minerales de origen detrítico.

VI.2.2 Origen del hierro

Aunque en las condiciones de emisión de hidrocarburos es importante la oxidación anaeróbica del metano junto con la reducción de sulfatos para la precipitación de carbonatos y sulfuros, el aporte de hierro es fundamental para la formación de mineralogías tales como dolomita rica en hierro, ankerita y, por supuesto, sulfuros de hierro. En este apartado se proponen varias alternativas como posibles procedencias del hierro, sin poder descartarse ninguna ni asignar mayor importancia a unas frente a otras.

Filosilicatos. Se han descrito algunos filosilicatos como componentes de origen detrítico en el interior de las chimeneas. El hierro puede formar parte de la estructura de algunos de estos minerales y su liberación es posible aunque se realiza de forma muy lenta (Raiswell y Canfield 1998). Muchos de estos filosilicatos están asociados a cristales euhedrales de oxihidróxidos de hierro pseudomorfos de sulfuros (figura V.20 A), cuya morfología representa una velocidad de aporte baja, menor que la velocidad de crecimiento de los cristales que adoptan la morfología euhedral, por lo que los filosilicatos podrían representar la fuente de una parte del hierro incorporado a dichos cristales euhedrales.

Óxidos de hierro y titanio. En todas las muestras estudiadas se han descrito estos minerales, que suelen presentar aureolas de oxidación y estar asociados a morfologías framboidales. La formación de framboides implica una velocidad de aporte mayor que la de crecimiento de los sulfuros de hierro con esta morfología. Estudios realizados por diversos autores muestran una rápida reacción de óxidos de hierro y titanio con sulfuro disuelto en sedimentos actuales (Canfield 1989; Canfield y Raiswell 1991; Canfield et al. 1992) y por lo tanto, una rápida liberación de hierro, por lo que una posible fuente del hierro incorporado a los framboides podría estar en los óxidos de hierro y titanio.

Materia orgánica. En lugares restringidos donde es posible la conservación de la materia orgánica, como el interior de conchas de foraminíferos y ostrácodos, la principal morfología observada en sulfuros y oxihidróxidos de hierro es la framboidal (figura V.18), lo cual representaría una velocidad de aporte mayor que la de crecimiento. La descomposición de materia orgánica por oxidación anaeróbica y reducción de sulfatos en ambientes euxínicos produce la liberación de Fe^{2+} y la sobresaturación en H_2S , produciendo la precipitación de sulfuros (Canfield et al. 1996;

[Grimes et al. 2001](#)). Por lo tanto, otra posible fuente de hierro para los minerales con morfología framboidal estaría representada por la materia orgánica conservada en el interior de las chimeneas.

Sedimentos de plataforma continental. La movilización diagenética microbiana y el transporte de hierro en forma de Fe^{2+} a partir de sedimentos de la plataforma continental hacia lugares más internos de la cuenca sedimentaria es un proceso propuesto por [Wijsman et al. \(2001\)](#) para el enriquecimiento en hierro detectado en el Mar Negro y en otras cuencas euxínicas similares ([Landing y Bruland 1987](#); [Saager et al. 1989](#)). La existencia de mecanismos de transporte lateral de agua y sedimentos en el Golfo de Cádiz, como el sistema deposicional contornítico-turbidítico y el flujo de salida de agua procedente del Mediterráneo ([Hernández-Molina et al. 2006](#)), podría explicar el enriquecimiento en hierro que puede observarse en las chimeneas de carbonatos, formadas en lugares más profundos y con menor disponibilidad de oxígeno.

Fluidos hidrotermales procedentes de capas suprayacentes. Estudios geoquímicos de los fluidos emitidos por algunos volcanes de fango del Golfo de Cádiz indican una formación de los mismos en condiciones hidrotermales (temperaturas por encima de 150 °C) a varios kilómetros de profundidad y con una fuerte influencia de la deshidratación y transformación de minerales de la arcilla ([Hensen et al. 2007](#)), lo cual está de acuerdo con el origen termogénico del metano y con resultados obtenidos en otros lugares similares de emisión ([Martin et al. 1996](#); [Dähmann y De Lange 2003](#); [Hensen et al. 2004](#)). Dichas temperaturas podrían provocar el enriquecimiento de los fluidos en determinados elementos durante su ascenso y circulación a través de sistemas de fallas y fracturas, incluyendo el hierro y otros elementos afines. Por lo tanto, otra posible fuente de hierro para su incorporación a los carbonatos y sulfuros de hierro de las chimeneas estaría representada por los propios fluidos que son expulsados a través de las mismas.

VI.2.3 Condiciones redox. Crecimiento de chimeneas por encima o en el interior del sedimento

A partir del diámetro de framboides y el tamaño de los cristales euhedrales formados durante la oxidación anaeróbica del metano y la reducción de sulfatos es posible inferir las condiciones redox de formación de los mismos (Wilkin et al. 1996). Así, tamaños medios y varianzas menores se corresponderían con condiciones euxínicas (ausencia total de oxígeno), mientras que un aumento del tamaño medio y de la desviación estándar se correspondería con condiciones dióxicas y óxicas (figura VI.2). Con estas premisas, las chimeneas del grupo II se habrían formado bajo columna de agua euxínica o con contenido muy bajo en oxígeno (dióxica). El resto de chimeneas lo habría hecho bajo columna de agua óxica.

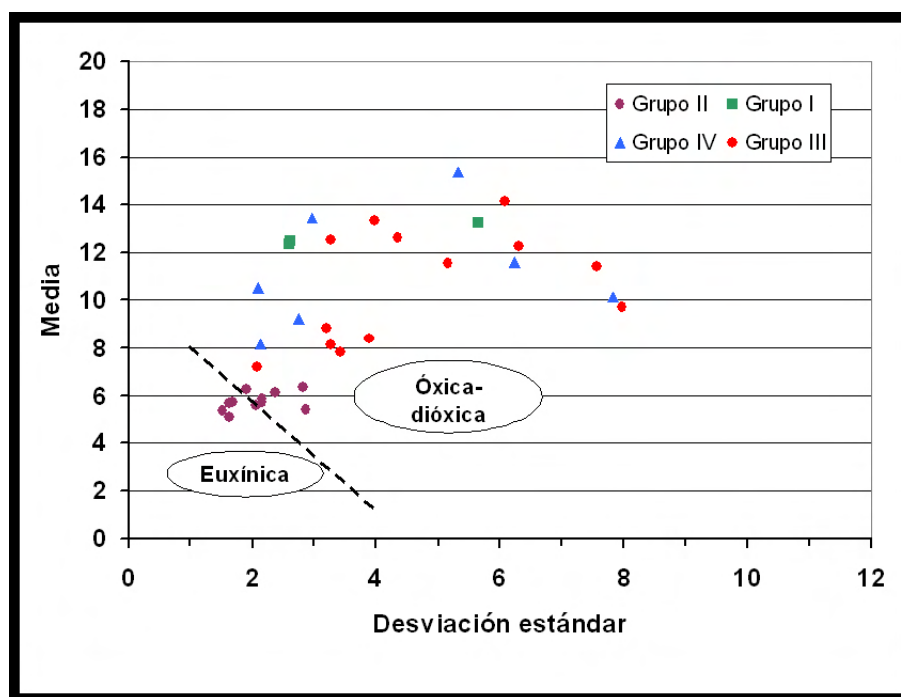


Figura VI.2. Media y desviación estándar de poblaciones de framboides y cristales euhedrales por grupos de chimeneas comparando las regiones de formación de pirita bajo columnas de agua euxínicas y óxicas-dióxicas. El límite entre regiones (línea discontinua) es el propuesto por Wilkin et al. 1996.

El hallazgo de las chimeneas de carbonatos en el fondo marino del Golfo de Cádiz, muchas de ellas en posición horizontal y con señales de rotura de una estructura de mayor tamaño, hace pensar en un posible crecimiento en el interior del sedimento y una exposición posterior por erosión, proceso propuesto por diversos autores para explicar la formación de chimeneas en lugares asociados a emisión de metano (Jørgensen 1989; Sakai et al. 1992; Orpin 1997; Stakes et al. 1999). Aunque la

precipitación de los carbonatos por oxidación anaeróbica de metano se produce en el interior del sedimento; una velocidad de precipitación de carbonatos superior a la de aporte de material detrítico implicaría un crecimiento de las chimeneas por encima del sedimento (Kulm y Suess 1990; Peckmann et al. 2001; Valentine 2002).

Las chimeneas correspondientes al grupo II, además de formarse bajo columna euxínica, lo habrían hecho con una velocidad de emisión de fluidos mayor que el resto, como lo atestigua un mayor porcentaje de clastos en la composición de los carbonatos (mayor velocidad de arrastre) y la presencia de doble conducto de salida en la mayoría de las chimeneas. Estas condiciones se habrían obtenido en el interior del sedimento, proporcionando además una mejor conservación de la materia orgánica (mayor número de aminoácidos detectados) y una transformación de sulfuros a oxihidróxidos de hierro más lenta favoreciendo la conservación de algunas de las mineralogías originales.

Para la chimenea estudiada del grupo I, el porcentaje de clastos es también mayor que para los grupos III y IV, además de presentar un desarrollo cilíndrico y un conducto bien definido. Estos hechos podrían explicarse por una mayor velocidad de emisión de fluidos, aunque en este caso con crecimiento por encima del sedimento. Además de por los datos aportados por los tamaños de framboides y euhedrales, la oxidación de sulfuros a oxihidróxidos y el menor porcentaje de materia orgánica conservada implicaría que las chimeneas de los grupos III y IV se habrían formado igualmente en columna de agua óxica por encima del sedimento. La velocidad de emisión de fluidos sería menor en estos grupos debido al menor porcentaje de clastos en el interior de los carbonatos, lo que implica una menor capacidad de arrastre que en el caso de los grupos I y II. La mayor longitud de las chimeneas de los grupos III y IV podría explicarse tanto por el crecimiento por encima del sedimento como por una mayor duración del flujo.

VI.3 Historia de nucleación, crecimiento y oxidación de framboides y cristales euhedrales

La presencia de sulfuros y oxihidróxidos de hierro en las chimeneas de carbonatos del Golfo de Cádiz es el rasgo más interesante que presentan desde el punto de vista mineralógico y geoquímico. Aunque muestran diversas texturas y morfologías, las framboideas y euhedrales son sin duda las más representativas y las que más información aportan sobre la historia de nucleación, crecimiento y posteriores procesos de oxidación y corrosión de los minerales de hierro autigénicos.

La precipitación de sulfuros de hierro está asociada a la reducción de sulfatos que tiene lugar de manera conjunta con la oxidación anaeróbica de metano, y por lo tanto, a la formación de las chimeneas. Sólo se ha conservado la mineralogía original en las chimeneas del grupo II aunque con claras evidencias de transformación a oxihidróxidos de hierro como lo demuestra la coexistencia de ambas mineralogías.

VI.3.1 Nucleación y crecimiento

La formación de sulfuros de hierro en lugares donde se producen emisiones frías de metano constituye una señal inequívoca de la reducción bacteriana de sulfatos que tiene lugar junto con la oxidación anaeróbica del metano producto de la actividad de determinados grupos de arqueas (Coleman y Raiswell 1995; Schoonen 2004). Como se vio en los apartados I.2.3 y II.1.5, el sulfuro de hidrógeno es un producto de la actividad de arqueas y bacterias, cuya combinación con Fe^{2+} puede provocar la precipitación de sulfuros. Por lo tanto, la actividad microbiana junto con la disponibilidad de hierro son los requisitos necesarios para la formación de sulfuros de hierro en ambientes sedimentarios en ausencia de oxígeno (Berner 1970; 1984; Rickard y Morse 2005). Además, las superficies biológicas de los microorganismos son excelentes lugares para la nucleación de sulfuros de hierro (Lowenstam y Weiner 1989).

A partir de las distribuciones de los diámetros de las distintas poblaciones de framboides y cristales euhedrales de sulfuros y oxihidróxidos de hierro, así como de los cambios que experimenta la varianza según crecen framboides y euhedrales, es posible establecer la historia de nucleación y crecimiento de los mismos (Eberl et al. 1998; 2000).

Los datos obtenidos para la mayoría de poblaciones de framboides y cristales euhedrales (ver apartado V.3.4.1) implican un proceso inicial de crecimiento controlado por superficie, es decir, con aporte de nutrientes infinito (sobresaturación con respecto a sulfuro y hierro), lo que provoca un rápido aumento de la media y la varianza del tamaño de las poblaciones. Sólo en poblaciones de cristales euhedrales dicho proceso inicial es nulo o poco significativo, lo que implica un crecimiento controlado por la velocidad de aporte de nutrientes y explicando el desarrollo de cristales euhedrales frente a morfologías framboidales.

Además de la actividad microbiana y el aporte de nutrientes, la disponibilidad de espacio es otro factor que controla la nucleación y crecimiento de poblaciones de framboides y cristales euhedrales. Dicho espacio está representado por la porosidad primaria. La duración del crecimiento controlado por superficie es mayor en poblaciones de framboides y cristales euhedrales con mayor disponibilidad de espacio (poblaciones del tipo 4).

Cuando la velocidad de aportes es menor que la velocidad de crecimiento se produce crecimiento controlado por aportes, mantenimiento constate, o con variaciones poco significativas, la varianza del tamaño de las poblaciones. En este caso, la duración del crecimiento por aportes es mayor en framboides (poblaciones del tipo 3 y 4) frente a poblaciones de cristales euhedrales (poblaciones del tipo 1, 2 y 5), y explicando el mayor tamaño medio que alcanzan los framboides. Donde no se apreciaron diferencias significativas es entre poblaciones del tipo 1 y 2, es decir, entre cristales euhedrales de sulfuros de hierro frente a oxihidróxidos, por lo que durante la transformación de sulfuros a oxihidróxidos se mantendría constante el tamaño, siendo los cristales de menor tamaño los primeros en transformarse, lo que explicaría la ligera diferencia de tamaños.

El cese de la actividad microbiana, la falta de espacio y/o nutrientes provocaría la detención del crecimiento por aporte de nutrientes, lo que implica que la única posibilidad de crecimiento es en sistema cerrado mediante maduración de *Ostwald*, es decir, no hay aporte de nutrientes y el espacio ocupado por la población de framboides y cristales euhedrales se mantiene constante o disminuye. El crecimiento en sistema cerrado se produce por disolución de los framboides y/o cristales euhedrales más pequeños (menos estables) y aumento del tamaño de los más grandes, con disminución de la varianza con el aumento de la media del tamaño de la población. En este caso en

poblaciones del tipo 1, 2 y 3, que se encuentran en el interior de conchas de foraminíferos, la menor disponibilidad de espacio provoca el inicio más temprano de esta fase de crecimiento, frente a poblaciones del tipo 4 formadas en porosidad intraclasto, cuya varianza de tamaños es mayor. En poblaciones del tipo 5 de cristales euhedrales, también formados en porosidad intraclasto, no se ha llegado a distinguir crecimiento en sistema cerrado. Además, en poblaciones del tipo 3 y 4 con mayor disponibilidad de espacio, la disolución de cristales afecta a un mayor porcentaje de los mismos, lo que implica una disminución más importante de la varianza y la obtención de gráficas de distribución de tamaños con morfologías más cercanas a las típicas de *Ostwald Ripening*. La fase de crecimiento en sistema cerrado también se manifiesta con la formación de determinadas texturas y morfologías, como la disolución de microcristales, precipitación de mineralogías masivas en el interior de framboides y la aparición de aureolas y recrecimientos alrededor de los framboides.

Durante el crecimiento en sistema cerrado, además de la disolución y posterior aumento del tamaño de los ejemplares mayores, puede producirse un cambio en la morfología de los framboides. Dichos cambios implican una evolución textural con pérdida gradual de la textura interna, desarrollo de caras y formación de inclusiones de materia orgánica y otros materiales, cuyo estadio final es la formación de cristales euhedrales (Merinero 2005; Merinero et al. 2005a, 2008a).

El desarrollo de texturas multiframeoidales, con coincidencia de framboides y cristales euhedrales (figura V.17), podría explicarse por la existencia de diversas fases de crecimiento con diferentes velocidades de aporte de nutrientes, o una única fase de crecimiento con variación brusca en la velocidad y formación de framboides cuando la velocidad de aporte supera a la de crecimiento, y de cristales euhedrales cuando es menor (Wilkin et al. 1996).

VI.3.2 Seudomorfismo de oxihidróxidos de hierro

Las condiciones redox donde se formaron las chimeneas pudieron cambiar por erosión de los sedimentos donde se alojaban, con exposición directa a aguas oxigenadas, o por la acción de corrientes de agua oxigenadas en el interior del sedimento. Estos cambios pudieron provocar la oxidación de los sulfuros de hierro conservando la morfología y textura originales mediante un proceso de pseudomorfismo. Los procesos de oxidación y pseudomorfismo de sulfuros de hierro con morfología

framboidal son comunes en la naturaleza y han sido citados por diversos autores (por ejemplo, [Mucke et al. 1999](#); [Evans y Elmore 2006](#)).

Existen diversas evidencias de este proceso en las texturas y la geoquímica de sulfuros y oxihidróxidos de hierro. En primer lugar, la coexistencia de mineralogías en muestras de chimeneas del grupo II, donde cristales de sulfuros y oxihidróxidos de hierro llegan a compartir la misma concha de foraminífero, es una evidencia del proceso de oxidación y pseudomorfismo, ya que los hábitos y las texturas son los mismos para ambas mineralogías (ver [figura V.24](#)). El resto de oxihidróxidos de hierro presentes en las chimeneas también comparte hábitos, morfologías y texturas con los sulfuros de hierro de las muestras de chimeneas del grupo II, por lo que el proceso se puede hacer extensivo a todas las chimeneas estudiadas del Golfo de Cádiz.

Otro aspecto que comparten las mineralogías es la composición geoquímica, cuya comparación se realizó en el [apartado V.3.3](#). Son pocas las diferencias en la composición geoquímica de elementos traza entre sulfuros y oxihidróxidos, siendo las principales evidencias la presencia de Pb y As de manera preferente en sulfuros y de V en oxihidróxidos. En el caso del As, la afinidad por los sulfuros de hierro es manifiesta ([Wilkin et al. 2003](#)), y la sustitución de As por S en la pirita puede considerarse como un solución sólida limitada ([Savage et al. 2000](#)), mientras que su incorporación a la estructura de los oxihidróxidos es más improbable ([Wilkin y Ford 2006](#)). La liberación de S de la estructura de los sulfuros de hierro es la principal consecuencia de la oxidación de los mismos, con disminución de la relación S:Fe. En el [apartado V.3.2](#) se pueden observar los valores obtenidos en la relación S:Fe para sulfuros de hierro de muestras de chimeneas del grupo II, con variación desde 2:1 de la pirita hasta incluso 1:2 que se corresponden claramente con la presencia de oxihidróxidos en el interior de cristales de sulfuros de hierro.

La pirita framboidal es mucho más reactiva que la pirita euhedral debido a su mayor superficie específica y por lo tanto se oxida más rápidamente ([Pugh et al. 1984](#); [Jambor y Blowes 1998](#); [Weber et al. 2004](#)). Este hecho también queda de manifiesto en las muestras de chimeneas del grupo II, donde la conservación de sulfuros de hierro framboidales es menor que la de cristales euhedrales.

VI.3.3 Disolución-corrosión de sulfuros y oxihidróxidos de hierro

Durante la transformación de sulfuros a oxihidróxidos se produce liberación de protones y un descenso acusado del pH, lo que provoca la disolución y corrosión de los carbonatos y de los propios sulfuros y oxihidróxidos de hierro, además de cambios texturales y morfológicos ([Paktunc y Davé 2002](#); [Weber et al. 2004](#)).

Las evidencias del proceso de disolución y corrosión son múltiples y han quedado reflejadas en las morfologías y texturas de sulfuros y oxihidróxidos. La disolución de microcristales en la morfología framboidal provoca la generación de huecos en la textura interna ([figuras V.19 A y B](#)), y posterior precipitación de sulfuros y/o oxihidróxidos con textura masiva en los intersticios ([figura V.19 C](#)). Otra consecuencia sería la formación de aureolas de reacción alrededor de framboides y cristales euhedrales ([figura V.19 D](#)), así como la corrosión de oxihidróxidos y de los propios carbonatos ([figuras V.19 E y F](#)).

Algunos microorganismos obtienen su energía mediante la oxidación de los metales que forman los sulfuros, provocando su oxidación y/o disolución ([Kappler y Straub 2005](#)) por lo que no se puede descartar también la acción microbiana durante la transformación de sulfuros a oxihidróxidos.

También se encontraron diferencias en la composición geoquímica entre framboides que conservan la textura interna de microcristales, y morfologías framboidales que muestran disolución de los microcristales y texturas masivas en su interior ([apartado V.3.3](#)). En concreto se observa que la concentración en algunos elementos mayores (Mg, Si, Al, Ca y P) y menores (As y Mn) en los framboides que han perdido la textura interna es menor que los que todavía la conservan. La disolución y posterior liberación de carbonatos y minerales de la arcilla que quedan incluidos en los intersticios generados entre los microcristales podrían explicar este comportamiento. La concentración de determinados elementos es mayor en la morfología framboidal frente a otras texturas a causa de sus propiedades físicas ([Watson et al. 1995](#)) por lo que la precipitación de texturas masivas en el interior de los framboides implicaría una menor concentración en algunos elementos, explicando las diferencias observadas.

VII Conclusiones e implicaciones astrobiológicas

VII.1 Formación de chimeneas a partir de la oxidación anaeróbica de metano: papel de los microorganismos

La gran variedad de estructuras de fondo marino presentes en la actualidad en el Golfo de Cádiz (volcanes de fango, *pockmarks*, montículos de carbonatos, etc.) se ha formado durante múltiples episodios con diferentes velocidades de emisión de metano, aunque en la actualidad la expulsión de metano a la hidrosfera es prácticamente nula y el consumo del mismo tiene lugar de forma casi total en el interior de los sedimentos. Los carbonatos autigénicos, y más concretamente las chimeneas, se han formado durante los periodos de mayor actividad, y el empobrecimiento en ^{13}C de los mismos atribuye un papel principal a la oxidación anaeróbica del metano en su origen. La circulación de metano por el interior de las chimeneas ha dejado numerosas huellas en las mismas: el atrapamiento de gases en forma de vesículas y la formación de grietas y fracturas. Las variaciones en la velocidad del flujo también han quedado impresas en la morfología y las texturas internas de las chimeneas: enrollamiento de las paredes de las chimeneas a modo de pergamino, relleno y taponamiento de cavidades y conductos y formación de texturas con diferente porcentaje y tamaño de clastos. Además, existen diferencias significativas en la velocidad de emisión de metano entre grupos de chimeneas con mayor velocidad en las recogidas a mayor profundidad: las chimeneas de los grupos I y II asociadas a los volcanes de fango Coruña y Arcos respectivamente son las que se habrían formado en condiciones de mayor velocidad del flujo frente a las chimeneas de los grupos III y IV asociadas a los montículos de carbonatos Ibérico y Cornide.

La participación de los microorganismos (arqueas y bacterias principalmente) en la formación de las chimeneas queda de manifiesto por las siguientes evidencias:

1. La presencia de organismos quimiosintéticos en el fondo marino del Golfo de Cádiz que se alimentan principalmente del sulfuro de hidrógeno procedente de la oxidación del metano y de la reducción de sulfatos, que, en condiciones anaeróbicas, se deben a la actividad de arqueas y bacterias. En el interior de las chimeneas se han acumulado pelloides que podrían estar relacionados con el metabolismo de dichos organismos.
2. Las fábricas de carbonatos compuestas por nódulos y coágulos que se han formado como consecuencia de la actividad microbiana que continúa en pequeños compartimentos en el interior de las chimeneas.
3. Los sulfuros de hierro, y los oxihidróxidos pseudomorfos de los mismos, formados en el interior de las chimeneas son evidencias directas de la reducción de sulfatos que, en condiciones anaeróbicas y como se ha mencionado anteriormente, está relacionada con la actividad de bacterias sulfato reductoras.
4. La conservación de compuestos orgánicos en las chimeneas con un origen estrictamente autóctono y su naturaleza compatible con el aporte de lípidos procedentes de la actividad de arqueas y bacterias sulfato reductoras (n-alcenos de cadena <20 y presencia de crocetano) y la diagénesis de otros compuestos procedentes también de dichos microorganismos (isoprenoides fitano, pristano, norpristano y farnesano).

VII.2 Condiciones físico-químicas. Diferencias entre grupos de chimeneas

La composición mineralógica de las chimeneas (dolomita y/o ankerita) implica la precipitación de carbonatos en un ambiente con pH alto, baja concentración de fosfatos y sulfatos, alta disponibilidad de Fe^{2+} y por lo tanto con alta velocidad del proceso de reducción de sulfatos y de emisión de metano. La formación de las chimeneas ha tenido lugar bajo columna de agua óxica y en el interior del sedimento para poder alcanzar las condiciones reductoras necesarias para la precipitación de carbonatos y sulfuros de hierro, aunque las chimeneas del grupo II se habrían formado bajo columna de agua dióxica/anóxica, lo cual se ha quedado reflejado en la distribución de tamaños de framboides y cristales euhedrales de sulfuros y oxihidróxidos de hierro. Las chimeneas de mayor tamaño (grupos III y IV) podrían haberse formado por encima del sedimento en periodos más largos de actividad en la emisión de fluidos.

La erosión de los sedimentos y/o la penetración de aguas oxigenadas en los mismos habrían provocado la oxidación de los sulfuros de hierro y su transformación pseudomórfica a oxihidróxidos, adquiriendo las chimeneas los colores y tintes observados en la actualidad tanto en su interior como en la superficie interna y externa. Como consecuencia de la oxidación de sulfuros se habría producido un acusado descenso del pH provocando la corrosión y/o disolución de los carbonatos y de los propios sulfuros, además de la formación de 1-cloro-n-alcanos a partir de alcoholes.

Los elementos mayores y trazas que constituyen la composición química de las chimeneas pertenecen a tres fracciones claramente diferenciadas:

1. Fracción detrítica, representada por clastos no esqueléticos con origen terrígeno y compuesta por Si, Al, K, Ti, Zr y Cr y tierras raras. Además la concentración en Zr y Ti puede ser utilizada como indicador de la velocidad del flujo de emisión de metano, con mayores concentraciones correspondientes a las velocidades más altas.
2. Fracción biogénica, representada por los carbonatos autigénicos y compuesta por Ca, Ba, Sr, Mg y Fe. La entrada de Mg y Fe en la composición de los carbonatos se realiza por sustitución del Ca en la estructura de los mismos. La concentración en Mg también puede utilizarse como indicador de

velocidad de flujo, donde las concentraciones más bajas se corresponderían con las velocidades más altas.

3. Fracción autigénica, representada por sulfuros y oxihidróxidos de hierro y compuesta por Fe y S y elementos afines como Mn, V, As, Zn, Ni, Co y Pb. Aunque estos elementos también pueden entrar en la estructura de los carbonatos sustituyendo al Fe, su preferencia por sulfuros y oxihidróxidos es manifiesta, sobre todo en el caso de Co, Pb y V. El As se concentra de manera preferencial en sulfuros con morfología framboidal.

El origen del hierro es uno de los problemas más difíciles de resolver debido a la gran cantidad de potenciales fuentes del mismo. La liberación de hierro a partir de minerales (filosilicatos y óxidos de hierro y titanio) y materia orgánica que quedan atrapados en la estructura de las chimeneas constituye una fuente de hierro. Otros orígenes del hierro incluyen fuentes situadas en los sedimentos de la plataforma continental y en capas profundas de rocas y sedimentos, con transporte lateral y ascendente de fluidos que estarían enriquecidos en hierro y otros elementos afines.

VII.3 Historia de crecimiento de sulfuros y oxihidróxidos de hierro

La historia de nucleación y crecimiento de sulfuros y oxihidróxidos de hierro es paralela a la historia de formación y transformación de las chimeneas, reflejando, en muchos casos, mejor los cambios en los parámetros físico-químicos:

1. La precipitación de carbonatos y sulfuros de hierro tuvo lugar de forma conjunta bajo condiciones reductoras en el interior del sedimento. Las diferencias en la sobresaturación en sulfuro de hidrógeno y hierro determinaron la morfología (framboidal-euhedral) y, por lo tanto, la concentración en determinados elementos (Si, Mg, Ca, P, Al, Mo, Pb y As).
2. La nucleación y crecimiento de framboides y cristales euhedrales se produjo en lugares restringidos con disponibilidad de espacio y aporte de nutrientes.
 - a. La fase inicial de nucleación y crecimiento habría estado controlada por superficie (aporte infinito de nutrientes), con mayor duración de la misma cuanto mayor disponibilidad de espacio. Para cristales euhedrales que se encuentran rellenando porosidad intraclasto esta primera fase pudo no existir o ser muy poco significativa.
 - b. La principal fase de crecimiento habría estado controlada por aportes (velocidad de crecimiento superior a la de aporte de nutrientes), con mayor duración y, por lo tanto, mayores tamaños medios en poblaciones de framboides frente a cristales euhedrales.
 - c. La última fase de crecimiento habría tenido lugar bajo sistema cerrado. El comienzo de la misma estaría marcado por el cese de aporte de nutrientes y/o de la actividad microbiana, o por la no disponibilidad de espacio. El crecimiento de framboides y cristales euhedrales habría tenido lugar por disolución de los ejemplares de menor tamaño, iniciándose antes en poblaciones con menor disponibilidad de espacio y afectando a un mayor número de cristales en poblaciones que han crecido en el interior de porosidad interclasto.
 - d. Además, se habría producido una evolución textural durante la fase de crecimiento en sistema cerrado con desarrollo de caras, pérdida paulatina de la textura interna en las morfologías framboidales y la formación de

inclusiones paralelas a las caras de los cristales euhedrales compuestas por impurezas (carbonatos de grano fino, minerales del grupo de la arcilla, materia orgánica, etc.).

3. El cambio en las condiciones redox por exposición a aguas oxigenadas habría originado la transformación pseudomórfica de sulfuros a oxihidróxidos acompañada de la disminución del contenido en S, As y Pb y el aumento en V. La acusada disminución del pH derivada de este proceso produciría la disolución y/o corrosión de los sulfuros y/o oxihidróxidos de hierro, así como de los propios carbonatos, además de la precipitación de sulfuros y/o oxihidróxidos con textura masiva en interior de framboides (ocupando los intersticios entre microcristales) o formando aureolas alrededor de los mismos, con un menor contenido en Mg, Si, Al, Ca y P.

La acción microbiana, claramente necesaria para la reducción de sulfatos y por lo tanto para la precipitación de sulfuros, también podría haberse manifestado mediante la oxidación de Fe^{3+} a Fe^{2+} , el aporte de lugares favorables para la nucleación y jugando un importante papel en la oxidación y disolución de sulfuros, aunque durante esta investigación no se han hallado pruebas de dicha implicación. Determinadas texturas (aciculares y masivas en fracturas y huecos) observadas en oxihidróxidos de hierro parecen ser originales por lo que también se habría producido la precipitación de estos en algún momento de la secuencia sin implicar transformación pseudomórfica a partir de sulfuros.

VII.4 Implicaciones astrobiológicas

El Golfo de Cádiz puede considerarse un análogo terrestre para la exploración de otros cuerpos planetarios como Marte y Titán. La presencia de metano en las atmósferas de Marte y Titán implica la existencia de procesos de emisión desde capas internas al exterior con la posibilidad de formación de estructuras y otros rasgos típicos de las emisiones frías de hidrocarburos, como la precipitación de carbonatos y sulfuros a partir de la oxidación del metano.

Las chimeneas de carbonatos y los minerales de hierro (sulfuros y oxihidróxidos) con morfologías framboidales y euhedrales pueden considerarse como geomarcadores de la actividad biológica debido a la necesidad de la acción de determinados microorganismos para su formación, en concreto para la oxidación anaeróbica del metano y la reducción de sulfatos. Además, otros procesos como la oxidación de Fe^{3+} a Fe^{2+} , la precipitación de sulfuros de hierro con morfologías framboidal y euhedral, y la oxidación de los mismos a oxihidróxidos pseudomorfos también podrían haber sido mediados por la actividad microbiana. Por lo tanto, es posible utilizar las chimeneas y los minerales de hierro autigénicos como geomarcadores de cara a la identificación de procesos biológicos dentro del registro geológico procedente de la Tierra o de otros cuerpos planetarios.

Finalmente, la composición geoquímica de carbonatos y sobre todo de sulfuros y oxihidróxidos de hierro presentes en las chimeneas también puede ser utilizada para entender los posibles ciclos biogeoquímicos del carbono, oxígeno, azufre y hierro en otros cuerpos planetarios, ya que representan las interacciones entre los procesos metabólicos de determinados microorganismos y las condiciones físico-químicas que les rodean.

Referencias bibliográficas

- ABREU, N.M.; BREARLEY, A.J. 2005. **HRTEM and EFTEM studies of phyllosilicate-organic matter associations in matrix and dark inclusions in the EET 92042 CR2 carbonaceous chondrite.** *Lunar and Planetary Science* 36, 1826
- AGUSTO, M.R.; CASELLI, A.T.; SANTOS-AFONSO, M. 2004. **Manifestaciones de pirritas framboidales en fumarolas de la Isla Decepción (Antártida): Implicancias genéticas.** *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 59 (1): 152-157
- AHARON, P. 1994. **Geology and biology of modern and ancient submarine hydrocarbon seeps and vents: an introduction.** *Geo-Marine Letters* 14 (2-3), 69-73, doi: [10.1007/BF01203716](https://doi.org/10.1007/BF01203716)
- AHARON, P.; SCHWARCZ, H.P.; ROBERTS, H.H. 1997. **Radiometric dating of submarine hydrocarbon seeps in the Gulf of Mexico** *Geological Society of America Bulletin* 109 (5), 568-579, doi: [10.1130/0016-7606\(1997\)109<0568:RDOSHS>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1997)109<0568:RDOSHS>2.3.CO;2)
- AL-AASM, I.S.; TAYLOR, B.E.; SOUTH, B. 1990. **Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction.** *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)* 80 (2), 119-125, doi: [10.1016/0168-9622\(90\)90020-D](https://doi.org/10.1016/0168-9622(90)90020-D)
- ALÉON, J.; MCKEEGAN, K.D.; LESHIN, L. 2006. **Oxygen isotopes in chondritic interplanetary dust: parent-bodies and nebular oxygen reservoirs.** *Lunar and Planetary Science* 37, 1921
- ALGEO, T.J.; MAYNARD, J.B. 2004. **Trace-element behaviour and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems.** *Chemical Geology* 206 (3-4), 289-318, doi: [10.1016/j.chemgeo.2003.12.009](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.009)
- ALOISI, G.; PIERRE, C.; ROUCHY, J.-M.; FOUCHER, J.-M.; WOODSIDE, J.; THE MEDINAUT SCIENTIFIC PARTY 2000. **Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilisation.** *Earth and Planetary Science Letters* 184 (1), 321-338, doi: [10.1016/S0012-821X\(00\)00322-8](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00322-8)
- ALOISI, G.; BOULOUBASSI, I.; HEIJS, S.K.; PANCOST, R.D.; PIERRE, C.; SINNINGHE-DAMSTE, J.S.; GOTTSCHAL, J.C.; FORNEY, L.J.; ROUCHY, J.M. 2002. **CH₄-consuming microorganisms and the formation of carbonate crusts at cold seeps.** *Earth and Planetary Science Letters* 203 (1), 195-203, doi: [10.1016/S0012-821X\(02\)00878-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00878-6)
- ALT, J.C. 1995. **Subseafloor processes in mid-ocean ridge hydrothermal systems.** En: Humphris, S.; Zierenberg, R.A.; Mullineaux, L.S.; Thomson, R.E. (Eds.) *Seafloor hydrothermal systems, physical, chemical, biological and geological interactions*, Geophysical Monograph 91, American Geophysical Union, Washington DC, 85-114
- ALYANAK, J.; VOGEL, T.A. 1974. **Framboidal chalcocite from White Pine, Michigan.** *Economic Geology* 69 (5), 697-703
- ANDERSON, T.F.; KRUGER, J.; RAISWELL, R. 1987. **C-S-Fe relationships and the isotopic composition of pyrite in the New Albany Shale of the Illinois Basin, U.S.A.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51 (10), 2795-2805, doi: [10.1016/0016-7037\(87\)90159-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90159-1)
- ÁRATO, B.; SZÁNYI, Z.; FLIES, C.; SCHÜLER, D.; FRANKEL, R.B.; BUSECK, P.R.; PÓSFAL, M. 2005. **Crystal-size and shape distributions of magnetite from uncultured magnetotactic bacteria as a potential biomarker.** *American Mineralogist* 90 (8-9), 1233-1240, doi: [10.2138/am.2005.1778](https://doi.org/10.2138/am.2005.1778)
- ARGUS, D.F.; GORDON, R.G.; DEMETS, C.; STEIN, S. 1989. **Closure of the Africa-Eurasia-North America plate motion circuit and tectonics of the Gloria fault.** *Journal of Geophysical Research* 94 (B5), 5585-5602, doi: [10.1029/88JB03988](https://doi.org/10.1029/88JB03988)
- ARIZTEGUI, D.; DOBSON, J. 1996. **Magnetic investigations of framboidal greigite formation: A record of anthropogenic environmental changes in eutrophic Lake St. Moritz, Switzerland.** *The Holocene* 6 (2), 235-241, doi: [10.1177/095968369600600209](https://doi.org/10.1177/095968369600600209)
- ASTAFIEVA, M.M.; ROZANOV, A.Y.; HOOVER, R.B. 2004. **Framboidal structures in Earth rocks and in astromaterials.** *Instruments, Methods, and Missions for Astrobiology VII, Proceedings of the SPIE* 5163, 36-47, doi: [10.1117/12.513434](https://doi.org/10.1117/12.513434)

- AZAÑÓN, J.M.; GALINDO-ZALDÍVAR, J.; GARCÍA-DUEÑAS, V.; JABALOY, A. 2002. **Alpine tectonics: II. Betic cordillera and Balearic islands.** En: Gibbons, W.; Moreno, M.T. (Eds.) *The Geology of Spain*. Geological Society of London, London, 401-416
- BAJPAI, U.; MADHAV, K.; SHUKLA, M.; PRAKASH, A.; SRIVASTAVA, G.P. 2001. **Nature and composition of pyrite framboids and organic substrate from degraded leaf cuticles of Late Tertiary sediments, Mahuadanr Valley, Palamu, Bihar.** *Current Science* 81 (1), 102-106
- BAKER, P.A.; KASTNER, M. 1981. **Constraints on the formation of sedimentary dolomite.** *Science* 213 (4504), 214-216, doi: [10.1126/science.213.4504.214](https://doi.org/10.1126/science.213.4504.214)
- BAKER, B.J.; BANFIELD, J.F. 2003. **Microbial communities in acid mine drainage.** *FEMS Microbiology Ecology* 44 (2), 139-152, doi: [10.1016/S0168-6496\(03\)00028-X](https://doi.org/10.1016/S0168-6496(03)00028-X)
- BARAZA, J.; ERCILLA, G. 1996. **Gas-charged sediments and large pockmark-like features on the Gulf of Cadiz slope (SW Spain).** *Marine and Petroleum Geology* 13 (2), 253-261, doi: [10.1016/0264-8172\(95\)00058-5](https://doi.org/10.1016/0264-8172(95)00058-5)
- BARAZA, J.; ERCILLA, G.; NELSON, C.H. 1999. **Potential geologic hazards on the eastern Gulf of Cadiz slope (SW Spain).** *Marine Geology* 155 (1-2), 191-215, doi: [10.1016/S0025-3227\(98\)00147-9](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00147-9)
- BARBIERI, R.; CAVALAZZI, B. 2005. **Microbial fabrics from Neogene cold seep carbonates, Northern Apennine, Italy.** *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 227 (1-3), 143-155, doi: [10.1016/j.palaeo.2005.04.026](https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.04.026)
- BARINGER, M.O.; PRICE, J.F. 1999. **A review of the physical oceanography of the Mediterranean outflow.** *Marine Geology* 155 (1-2), 63-82, doi: [10.1016/S0025-3227\(98\)00141-8](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00141-8)
- BATTEEN, M.; MARTÍNEZ, J.; BRYAN, D.; BUCH, E.J. 2000. **A modeling study of the coastal eastern boundary current system off Iberia and Morocco.** *Journal of Geophysical Research* 105 (C6), 14173-14195, doi: [10.1029/2000JC900026](https://doi.org/10.1029/2000JC900026)
- BEAUCHAMP, B.; SAVARD, M. 1992. **Cretaceous chemosynthetic carbonate mounds in the Canadian Arctic.** *Palaios* 7 (4), 434-450
- BENNING, L.G.; WILKIN, R.T.; BARNES, H.L. 2000. **Reaction pathways in the Fe-S system below 100°C.** *Chemical Geology* 167 (1-2), 25-51, doi: [10.1016/S0009-2541\(99\)00198-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00198-9)
- BERÁSTEGUI, X.; BANKS, C.; PUIG, C.; TABERNER, C.; WALTHAM, D.; FERNÁNDEZ, M. 1998. **Lateral diapiric emplacement of Triassic evaporites at the southern margin of the Guadalquivir Basin, Spain.** En: Mascle, A.; Puigdefábregas, C.; Luterbacher, H.P.; Fernández, M. (Eds.) *Cenozoic Foreland Basins of Western Europe*. Geological Society of London Special Publications 134, 49-68, doi: [10.1144/GSL.SP.1998.134.01.04](https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1998.134.01.04)
- BERNER, R.A. 1969. **The synthesis of framboidal pyrite.** *Economic Geology* 64 (4), 383-384
- BERNER, R.A. 1970. **Sedimentary pyrite formation.** *American Journal of Science* 268, 1-23
- BERNER, R.A. 1984. **Sedimentary pyrite formation: an update.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (4), 605-615, doi: [10.1016/0016-7037\(84\)90089-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90089-9)
- BERNER, R.A. 2001. **Modeling atmospheric O₂ over Phanerozoic time.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (5), 685-694, doi: [10.1016/S0016-7037\(00\)00572-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00572-X)
- BERTOLIN, A.; FRIZZO, P.; RAMPAZZO, G. 1995. **Sulphide speciation in surface sediments of the Lagoon of Venice: A geochemical and mineralogical study.** *Marine Geology* 123 (1-2), 73-86, doi: [10.1016/0025-3227\(95\)80005-V](https://doi.org/10.1016/0025-3227(95)80005-V)
- BETHKE, C.M.; MARSHAK, S. 1990. **Brine migrations across North America - the plate tectonics of groundwater.** *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 18, 287-315, doi: [10.1146/annurev.ea.18.050190.001443](https://doi.org/10.1146/annurev.ea.18.050190.001443)
- BLANKENSHIP, C.L. 1992. **Structure and paleogeography of the External Betic Cordillera, southern Spain.** *Marine and Petroleum Geology* 9 (3), 256-264, doi: [10.1016/0264-8172\(92\)90074-O](https://doi.org/10.1016/0264-8172(92)90074-O)
- BOCTOR, N.Z.; KURAT, G.; ALEXANDER, C.O.M.D. 2003. **Sulphide-oxide assemblage in Tagish Lake carbonaceous chondrite.** *Lunar and Planetary Science* 34, 1705

- BOETIUS, A.; SUESS, E. 2004. **Hydrate Ridge: a natural laboratory for the study of microbial life fueled by methane from near-surface gas hydrates**. *Chemical Geology* 204 (3-4), 291-310, doi: [10.1016/j.chemgeo.2003.12.034](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.034)
- BOETIUS, A.; RAVENSCHLAG, K.; SCHUBERT, C.; RICKERT, D.; WIDDEL, F.; GIESEKE, A.; AMANN, R.; JØRGENSEN, B.B.; WITTE, U.; PFANNKUCHE, O. 2000. **A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic methane of oxidation**. *Nature* 407 (6804), 623-626, doi: [10.1038/35036572](https://doi.org/10.1038/35036572)
- BOHRMANN, G.; TORRES, M. 2006. **Gas hydrates in marine sediments**. En Schulz, H.D.; Zabel, M. (Eds) *Marine Geochemistry*, segunda edición, Springer, 482-507
- BOHRMANN, G.; GREINERT, J.; SUESS, E.; TORRES, M. 1998. **Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability**. *Geology* 26 (7), 647-650
- BOHRMANN, G.; SUESS, E.; GREINERT, J.; TEICHERT, B.; NAEHR, T. 2002. **Gas hydrate carbonates from Hydrate Ridge, Cascadia convergent margin: indicators of near-seafloor clathrate deposits**. *Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates, Yokohama*, 102-107
- BÖLÜCEK, C.; AKGÜL, M.; TÜRKMEN, I. 2004. **Volcanism, sedimentation and massive sulphide mineralization in a Late Cretaceous arc-related basin, Eastern Taurides, Turkey**. *Journal of Asian Earth Sciences* 24 (3), 349-360, doi: [10.1016/j.jseaes.2003.12.009](https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2003.12.009)
- BOND, D.; WIGNALL, P.B. 2005. **Evidence for the Late Devonian (Kellwasser) anoxic events in the Great Basin, western United States**. En: Over, D.J.; Morrow, J.R.; Wignall, P.B. (Eds.) *Understanding Late Devonian and Permian-Triassic Biotic and Climatic Events: Towards an Integrated Approach*. *Developments in Palaeontology and Stratigraphy* 20, 225-261
- BONEV, I.K.; KHRISCHEV, K.G.; NEIKOV, H.N.; GEORGIEV, V.M. 1989. **Mackinawite and greigite in iron sulphide concretions from Black Sea sediments**. *Comptes rendus de l'académie bulgare des sciences: Sciences, Mathématiques et Naturelles* 42 (2), 97-100
- BOROWSKI, W.S. 2004. **A review of methane and gas hydrates in the dynamic, stratified system of the Blake Ridge region, offshore southeastern North America**. *Chemical Geology* 205 (3-4), 311-346, doi: [10.1016/j.chemgeo.2003.12.022](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.022)
- BOSTICK, B.C.; CHEN, C.; FENDORF, S. 2004. **Arsenite retention mechanisms within estuarine sediments of Pescadero**. *Environmental Science and Technology* 38 (12), 3299-3304, doi: [10.1021/es035006](https://doi.org/10.1021/es035006)
- BÖTTCHER, M.E.; LEPLAND, A. 2000. **Biogeochemistry of sulphur in a sediment core from the west-central Baltic Sea: Evidence from stable isotopes and pyrite textures**. *Journal of Marine Systems* 25 (3-4), 299-312, doi: [10.1016/S0924-7963\(00\)00023-3](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(00)00023-3)
- BOVE, D.J.; EBERL, D.D.; MCARTY, D.K.; MEEKER, G.P. 2002. **Characterization and modeling of illite crystal particles and growth mechanisms in a zoned hydrothermal deposit, Lake City, Colorado**. *American Mineralogist* 87 (11-12), 1546-1556
- BOWERS, T.S.; VON-DAMM, K.L.; EDMOND, J.M. 1985. **Chemical evolution of mid-ocean ridge hot springs**. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49 (11), 2239-2252, doi: [10.1016/0016-7037\(85\)90224-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90224-8)
- BOYLE, A.P.; FREITAG, K.; NELSON, E.; HITZMAN, M.; CHURCHILL, J.; LOPEZ-PEDROSA, M. 2003. **Low grade metamorphism and deformation of pyrite in the Greens Creek massive sulphide deposit, Admiralty Island, Alaska**. *Metamorphic Studies Group Research in Progress and Annual General Meeting, The Geological Society Burlington House, London* (abstract)
- BRAY, N.A.; OCHOA, J.; KINDER, T.N. 1995. **The role of the interface in exchange through the Strait of Gibraltar**. *Journal of Geophysical Research* 100 (C6), 10755-10776, doi: [10.1029/95JC00381](https://doi.org/10.1029/95JC00381)
- BRETT, R.; EVANS, H.T.; GIBSON, E.K.; HEDENQUIST, J.W.; WANDLESS, M.V.; SOMMER, M.A. 1987. **Mineralogical studies of sulphide samples and volatile concentrations of basalt glasses from the southern Juan de Fuca Ridge**. *Journal of Geophysical Research* 92 (B11), 11373-11379
- BROCKS, J.J.; BUICK, R.; SUMMONS, R.E.; LOGAN, G.A. 2003. **A reconstruction of Archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billionyear-old Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia**. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (22), 4321-4335, doi: [10.1016/S0016-7037\(03\)00209-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00209-6)

- BROWN, D.; MCCLAY, K.R. 1998. **Sulphide textures in the active TAG massive sulphide deposit, 26°N, Mid-Atlantic Ridge**. En Herzig, P.M.; Humphris, S.E.; Miller, D.J.; Zierenberg, R.A. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 158, 193-200
- BRYDEN, H.L.; CANDELA, J.; KINDER, T.H. 1994. **Exchange through the Strait of Gibraltar**. *Progress in Oceanography* 33 (3), 201-248, doi: [10.1016/0079-6611\(94\)90028-0](https://doi.org/10.1016/0079-6611(94)90028-0)
- BUCZYNSKI, C.; CHAFETZ, H.S. 1991. **Habit of bacterially induced precipitates of calcium carbonate and the influence of medium viscosity on mineralogy**. *Journal of Sedimentary Petrology* 61 (2), 226-233
- BUFFETT, B.; ARCHER, D. 2004. **Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean**. *Earth and Planetary Science Letters* 227 (3-4), 185-199, doi: [10.1016/j.epsl.2004.09.005](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.09.005)
- BUFORN, E.; SANZ-DE-GALDEANO, C.; UDÍAS, A. 1995. **Seismotectonics of the Ibero-Maghrebian region**. *Tectonophysics* 248 (3-4), 247-261, doi: [10.1016/0040-1951\(94\)00276-F](https://doi.org/10.1016/0040-1951(94)00276-F)
- BUGGISCH, W.; KRUMM, S. 2005. **Palaeozoic cold seep carbonates from Europe and North Africa: an integrated isotopic and geochemical approach**. *Facies* 51 (1-4), 566-583, doi: [10.1007/s10347-005-0005-5](https://doi.org/10.1007/s10347-005-0005-5)
- BURTON, E.A.; WALTER, L.M. 1990. **The role of pH in phosphate inhibition of calcite and aragonite precipitation rates in seawater**. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54 (3), 797-808, doi: [10.1016/0016-7037\(90\)90374-T](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90374-T)
- BURTON, E.D.; BUSH, R.T.; SULLIVAN, L.A. 2006. **Fractionation and extractability of sulphur, iron and trace elements in sulphidic sediments**. *Chemosphere* 64 (8), 1421-1428, doi: [10.1016/j.chemosphere.2005.12.003](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.003)
- BUTLER, I.B.; RICKARD, D. 2000. **Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulphide by hydrogen sulphide**. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (15), 2665-2672, doi: [10.1016/S0016-7037\(00\)00387-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00387-2)
- CALVERT, S.E.; BUSTIN, R.M.; INGALL, E.D. 1996. **Influence of water column anoxia and sediment supply on the burial and preservation of organic carbon in marine shales**. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (9), 1577-1593, doi: [10.1016/0016-7037\(96\)00041-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00041-5)
- CAMPBELL, I.M. 1986. **Energy and the atmosphere: A physical and chemical approach**. Segunda edición, John Wiley and Son Inc, Chichester, Inglaterra, 337
- CAMPBELL, K.A.; FARMER, J.D.; DES-MARAIS, D. 2002. **Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California: carbonate geochemistry, fluids and paleoenvironments**. *Geofluids* 2 (2), 63-94, doi: [10.1046/j.1468-8123.2002.00022.x](https://doi.org/10.1046/j.1468-8123.2002.00022.x)
- CANDELA, J.; WINANT, C.D.; BRYDEN, H.L. 1989. **Meteorological forced subinertial flows through the Strait of Gibraltar**. *Journal of Geophysical Research* 94 (C9), 12667-12679, doi: [10.1029/88JC03889](https://doi.org/10.1029/88JC03889)
- CANDELA, J.; WINANT, C.D.; RUIZ, A. 1990. **Tides in the Strait of Gibraltar**. *Journal of Geophysical Research* 95 (C5), 7313-7335, doi: [10.1029/89JC03176](https://doi.org/10.1029/89JC03176)
- CANET, C.; PROL-LEDESMA, R.M.; MELGAREJO, J.C.; REYES, A. 2003. **Methane-related carbonates formed at submarine hydrothermal springs: a new setting for microbially-derived carbonates?** *Marine Geology* 199 (3-4), 245-261, doi: [10.1016/S0025-3227\(03\)00193-2](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(03)00193-2)
- CANFIELD, D.E. 1989. **Reactive iron in marine sediments**. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53 (3), 619-632, doi: [10.1016/0016-7037\(89\)90005-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90005-7)
- CANFIELD, D.E.; RAISWELL, R. 1991. **Pyrite formation and fossil preservation**. En Allison, P.A.; Briggs, D.E.G. (Eds). *Taphonomy: releasing the data locked in the fossil record*. New York, Plenum Press, 338-388
- CANFIELD, D.E.; RAISWELL, R.; BOTTRELL, S.H. 1992. **The reactivity of old sedimentary iron minerals toward sulphide**. *American Journal of Science* 292 (9), 659-683
- CANFIELD, D.E.; LYONS, T.W.; RAISWELL, R. 1996. **A model for iron deposition to euxinic Black Sea sediments**. *American Journal of Science* 296 (7), 818-834

- CANFIELD, D.E.; HABICHT, K.S.; THAMDRUP, B. 2000. **The Archean sulphur cycle and the early history of atmospheric oxygen.** *Science* 288 (5466), 658-660, doi: [10.1126/SCIENCE.288.5466.658](https://doi.org/10.1126/SCIENCE.288.5466.658)
- CARSON, B.; WESTBROOK, G.K. 1995. **Modern fluid flow in the Cascadia accretionary wedge: a synthesis.** En: Carson, B.; Westbrook, G.K.; Musgrave, R.J.; Suess, E. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 146*, Ocean Drilling Program, College Station, Texas, 413-421
- CASHMAN, K.V.; FERRY, J.M. 1988. **Crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization: III. Metamorphic crystallization.** *Contributions to Mineralogy and Petrology* 99 (4), 401-415, doi: [10.1007/BF00371933](https://doi.org/10.1007/BF00371933)
- CASHMAN, K.V.; MARSH, B.D. 1988. **Crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization II. Makaopuhi lava lake.** *Contributions to Mineralogy and Petrology* 99 (3), 292-305, doi: [10.1007/BF00375363](https://doi.org/10.1007/BF00375363)
- CASTANIER, S.; MÉTAYER-LEVREL, G.L.; PERTHUISOT, J.-P. 1999. **Ca-carbonates precipitation and limestone genesis - the microbiogeologist point of view.** *Sedimentary Geology* 126 (1-4), 9-23, doi: [10.1016/S0037-0738\(99\)00028-7](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(99)00028-7)
- CASTRO, J.M.; CASHMAN, K.V.; MANGA, M. 2003. **A technique for measuring 3D crystal-size distributions of prismatic microlites in obsidian.** *American Mineralogist* 88 (8-9), 1230-1240
- CHAN, M.A.; BEITLER, B.; PARRY, W.T.; ORMÖ, J.; KOMATSU, G. 2004. **A possible terrestrial analogue for haematite concretions on Mars.** *Nature* 429 (6993), 731-734, doi: [10.1038/nature02600](https://doi.org/10.1038/nature02600)
- CHAPMAN, P.M.; WANG, F.; JANSSEN, C.; PERSOONE, G.; ALLEN, H.E. 1998. **Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation.** *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 55 (10), 2221-2243, doi: [10.1139/cjfas-55-10-2221](https://doi.org/10.1139/cjfas-55-10-2221)
- CHARLOU, J.L.; DONVAL, J.P. 1993. **Hydrothermal methane venting between 12°N and 26°N along the Mid-Atlantic Ridge.** *Journal of Geophysical Research* 98 (B6), 9625-9642, doi: [10.1029/92JB02047](https://doi.org/10.1029/92JB02047)
- CHARLOU, J.L.; DONVAL, J.P.; ZITTER, T.; ROY, N.; JEAN-BAPTISTE, P.; FOUCHER, J.P.; WOODSIDE, J.; THE MEDINAUT SCIENTIFIC PARTY 2003. **Evidence of methane venting and geochemistry of brines on mud volcanoes of the eastern Mediterranean Sea.** *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 50 (8), 941-958, doi: [10.1016/S0967-0637\(03\)00093-1](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(03)00093-1)
- CHARLOU, J.L.; DONVAL, J.P.; FOUQUET, Y.; ONDREAS, H.; KNOERY, J.; COCHONAT, P.; LEVACHÉ, D.; POIRIER, Y.; JEAN-BAPTISTE, P.; FOURRÉ, E.; CHAZALLON, B.; THE ZAIROV LEG 2 SCIENTIFIC PARTY 2004. **Physical and chemical characterization of gas hydrates and associated methane plumes in the Congo-Angola Basin.** *Chemical Geology* 205 (3-4), 405-425, doi: [10.1016/j.chemgeo.2003.12.033](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.033)
- CHRISTENSEN, P.R.; WYATT, M.B.; GLOTCH, T.D.; ROGERS, A.D.; ANWAR, S.; ARVIDSON, R.E.; BANDFIELD, J.L.; BLANEY, D.L.; BUDNEY, C.; CALVIN, W.M.; FALLACARO, A.; FERGASON, R.L.; GORELICK, N.; GRAFF, T.G.; HAMILTON, V.E.; HAYES, A.; JOHNSON, J.R.; KNUDSON, A.T.; MCSWEEN, H.Y.JR.; MEHALL, G.L.; MEHALL, L.K.; MOERSCH, J.E.; MORRIS, R.V.; SMITH, M.D.; SQUYRES, S.W.; RUFF, S.W.; WOLFF, M.J. 2004. **Mineralogy at Meridiani Planum from the mini-TES experiment on the Opportunity rover.** *Science* 306 (5702), 1733-1739, doi: [10.1126/science.1104909](https://doi.org/10.1126/science.1104909)
- CLARK, B.C.; MORRIS, R.V.; MCLENNAN, S.M.; GELLERT, R.; JOLLIFF, B.; KNOLL, A.H.; SQUYRES, S.W.; LOWENSTEIN, T.K.; MING, D.W.; TOSCA, N.J.; YEN, A.; CHRISTENSEN, P.R.; GOREVAN, S.; BRÜCKNER, J.; CALVIN, W.; DREIBUS, G.; FARRAND, W.; KLINGELHOEFER, G.; WAENKE, H.; ZIPFEL, J.; BELL, J.F.III; GROTZINGER, J.; MCSWEEN, H.Y.; RIEDER, R. 2005. **Chemistry and mineralogy of outcrops at Meridiani Planum.** *Earth and Planetary Science Letters* 240 (1), 73-94, doi: [10.1016/j.epsl.2005.09.040](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.040)
- CLARK, G.R.; LUTZ, R.A. 1980. **Pyritization in the shells of living bivalves.** *Geology* 8 (6), 268-271
- COLEMAN, M.L. 1993. **Microbial processes: controls on the shape and composition of carbonate concretions.** *Marine Geology* 113 (1-2), 127-140, doi: [10.1016/0025-3227\(93\)90154-N](https://doi.org/10.1016/0025-3227(93)90154-N)

- COLEMAN, D.F.; BALLARD, R.D. 2001. **A highly concentrated region of cold hydrocarbon seeps in the Southeastern Mediterranean Sea.** *Geo-Marine Letters* 21 (3), 162-167, doi: [10.1007/s003670100079](https://doi.org/10.1007/s003670100079)
- COLEMAN, M.L.; RAISWELL, R. 1995. **Source of carbonate and origin of zonation in pyritiferous carbonate concretions: evaluation of a dynamic model.** *American Journal of Science* 295 (3), 282-308
- COLEMAN, M.L.; HEDRICK, D.B.; LOVLEY, D.R.; WHITE, D.C.; PYE, K. 1993. **Reduction of Fe(III) in sediments by sulphate-reducing bacteria.** *Nature* 361 (6411), 436-438, doi: [10.1038/361436a0](https://doi.org/10.1038/361436a0)
- COLWELL, F.; MATSUMOTO, R.; REED, D. 2004. **A review of the gas hydrates, geology, and biology of the Nankai Trough.** *Chemical Geology* 205 (3-4), 391-404, doi: [10.1016/j.chemgeo.2003.12.023](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.023)
- COOPER, D.C.; MORSE, J.W. 1998. **Biogeochemical controls on trace metal cycling in anoxic marine sediments.** *Environmental Science and Technology* 32 (3), 327-330
- CORLISS, J.B.; DYMOND, J.; GORDON, L.; EDMOND, J.; VON-HERZEN, R.; BALLARD, R.; GREEN, K.; WILLIAMS, D.; BAINBRIDGE, A.; CRANE, K.; VAN-ANDEL, T. 1979. **Submarine thermal springs on the Galapagos rift.** *Science* 203 (4385), 1073-1083, doi: [10.1126/science.203.4385.1073](https://doi.org/10.1126/science.203.4385.1073)
- COTTNAM, C.F.; BUTLER, I.B.; RICKARD, D. 1999. **Trace metals in sedimentary iron sulphides: preliminary results.** En: Ninth Annual V.M. Goldschmidt Conference, Cambridge, Massachusetts, 7243
- CRAIG, J.R.; VOKES, F.M.; SOLBERG, T.N. 1998. **Pyrite: physical and chemical textures.** *Mineralium Deposita* 34 (1), 82-101, doi: [10.1007/s001260050187](https://doi.org/10.1007/s001260050187)
- DÄHLMANN, A.; DE-LANGE, G.J. 2003. **Fluid-sediment interactions at Eastern Mediterranean mud volcanoes: a stable isotope study from ODP Leg 160.** *Earth Planetary Science Letters* 212 (3-4), 377-391, doi: [10.1016/S0012-821X\(03\)00227-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00227-9)
- DAI, Z.R.; BRADLEY, J.P. 2001. **Iron-nickel sulphides in anhydrous interplanetary dust particles.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (20), 3601-3612, doi: [10.1016/S0016-7037\(01\)00692-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00692-5)
- DAI, S.; HOU, X.; REN, D.; TANG, Y. 2003. **Surface analysis of pyrite in the No. 9 coal seam, Wuda Coalfield, Inner Mongolia, China, using high-resolution time-of-flight secondary ion mass-spectrometry.** *International Journal of Coal Geology* 55 (2-4), 139-150, doi: [10.1016/S0166-5162\(03\)00109-5](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(03)00109-5)
- DANDO, P.R.; AUSTEN, M.C.; BURKE, R.A.; KENDALL, M.A.; KENNICUTT II, M.C.; JUDD, A.G.; MOORE, D.C.; O'HARA, S.C.M.; SCHMALJOHANN, R.; SOUTHWARD, A.J. 1991. **Ecology of a North Sea pockmark with an active methane seep.** *Marine Ecology Progress Series* 70 (1), 49-63
- DEGENS, E.; ROSS, D.A. 1969. **Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea.** Springer-Verlag, New York, 600
- DEGENS, E.T.; OKADA, H.; HONJO, S.; HATHAWAY, J.C. 1972. **Microcrystalline sphalerite in resin globules suspended in Lake Kivu, East Africa.** *Mineralium Deposita* 7 (1), 1-12, doi: [10.1007/BF00206891](https://doi.org/10.1007/BF00206891)
- DEKOV, V.M.; SCHOLTEN, J.C.; BOTZ, R.; GARBE-SCHÖNBERG, C.-D.; STOFFERS, P. 2007. **Fe-Mn-(hydr)oxide-carbonate crusts from the Kebrit Deep, Red Sea: Precipitation at the seawater/brine redoxcline.** *Marine Geology* 236 (1-2), 95-119, doi: [10.1016/j.margeo.2006.10.020](https://doi.org/10.1016/j.margeo.2006.10.020)
- DELANEY, J.R.; MCDUFF, R.E.; LUPTON, J.E. 1984. **Hydrothermal fluid temperatures of 400°C on the Endeavour Segment, northern Juan de Fuca Ridge.** *EOS transactions American Geophysical Union* 65, 973
- DELANEY, J.R.; MCDUFF, R.E.; TIVEY, M.K.; LUPTON, J.E. 1989. **Measurements of 400°C hydrothermal fluids and temporal variability in the Endeavour vent field.** *EOS transactions American Geophysical Union* 70, 1163
- DELANEY, J.R.; ROBIGO, V.; MCDUFF, R.E.; TIVEY, M.K. 1992. **Geology of a vigorous hydrothermal system on the Endeavour Segment, Juan de Fuca Ridge.** *Journal of Geophysical Research* 97 (B13), 19663-19682, doi: [10.1029/92JB00174](https://doi.org/10.1029/92JB00174)

- DEWEY, J.F.; HELMAN, M.L.; TURCO, E.; HUTTON, D.H.W.; KNOTT, S.D. 1989. **Kinematics of the Western Mediterranean**. En: Coward, M.P.; Dietrich, D.; Park, R.G. (Eds.) *Alpine Tectonics*. Geological Society of London Special Publications 45, 265-283, doi: [10.1144/GSL.SP.1989.045.01.15](https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.045.01.15)
- DÍAZ-DEL-RÍO, V.; SOMOZA, L.; MARTÍNEZ-FRÍAS, J.; MATA, M.P.; DELGADO, A.; HERNÁNDEZ-MOLINA, F.J.; LUNAR, R.; MARTÍN-RUBÍ, J.A.; MAESTRO, A.; FERNÁNDEZ-PUGA, M.C.; LEÓN, R.; LLAVE, E.; MEDIALDEA, T.; VÁZQUEZ, J.T. 2003. **Vast fields of hydrocarbon-derived carbonate chimneys related to the accretionary wedge/olistostrome of the Gulf of Cadiz**. *Marine Geology* 195 (1-4), 177-200, doi: [10.1016/S0025-3227\(02\)00687-4](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(02)00687-4)
- DILL, H.G.; MELCHER, F. 2004. **Ferrous biogenic structures in swamps of the Holocene Katmandu Lake, Nepal - Their implications concerning palaeogeography and physico-chemical disequilibria**. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen* 180 (2), 193-213, doi: [10.1127/0077-7757/2004/0180-0193](https://doi.org/10.1127/0077-7757/2004/0180-0193)
- DIMITROV, L.I. 2002. **Mud volcanoes - the most important pathway for degassing deeply buried sediments**. *Earth-Science Reviews* 59 (1-4), 49-76, doi: [10.1016/S0012-8252\(02\)00069-7](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(02)00069-7)
- DIMITROV, L.I. 2003. **Mud volcanoes - a significant source of atmospheric methane**. *Geo-Marine Letters* 23 (3-4), 155-161, doi: [10.1007/s00367-003-0140-3](https://doi.org/10.1007/s00367-003-0140-3)
- DONALD, R.; SOUTHAM, G. 1999. **Low temperature anaerobic bacterial diagenesis of ferrous monosulphide to pyrite**. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (13-14), 2019-2023, doi: [10.1016/S0016-7037\(99\)00140-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00140-4)
- EBERL, D.D.; DRITS, V.A.; SRODÓN, J. 1998. **Deducing growth mechanisms for minerals from the shapes of crystal size distributions**. *American Journal of Science* 298 (6), 499-533
- EBERL, D.D.; KILE, D.E.; BOVE, D.J. 2000. **The shapes of crystal size distributions for minerals are reaction path dependent: calcite and illite examples**. *Annual Meeting of the Geological Society of America*, Abstracts 32, A320
- EBERL, D.D.; KILE, D.E.; DRITS, V.A. 2002. **On geological interpretations of crystal size distributions: Constant versus proportionate growth**. *American Mineralogist* 87 (8-9), 1235-1241
- EDMOND, J.M.; MEASURES, C.; MCDUFF, R.; CHAN, L.H.; COLLIER, R.; GRANT, B.; GORDON, L.I.; CORLISS, J.B. 1979. **Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: the Galapagos data**. *Earth and Planetary Science Letters* 46 (1), 1-18, doi: [10.1016/0012-821X\(79\)90061-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(79)90061-X)
- ELVERT, M.; SUESS, E.; GREINERT, J.; WHITICAR, M.J. 2000. **Archaea mediating anaerobic methane oxidation in deep-sea sediments at cold seeps of the eastern Aleutian subduction zone**. *Organic Geochemistry* 31 (11), 1175-1187, doi: [10.1016/S0146-6380\(00\)00111-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00111-X)
- ELWOOD-MADDEN, M.E.; BODNAR, R.J.; RIMSTIDT, J.D. 2004. **Jarosite as an indicator of water-limited chemical weathering on Mars**. *Nature* 431 (7010), 821-823, doi: [10.1038/nature02971](https://doi.org/10.1038/nature02971)
- EMBLEY, R.W.; JONASSON, I.R.; PERFIT, M.R.; FRANKLIN, J.M.; TIVEY, M.K.; MALAHOFF, A.; SMITH, M.F.; FRANCIS, T.J.G. 1988. **Submersible investigation of an extinct hydrothermal system on the Galapagos Ridge: sulphide mounds, stockwork zone, and differentiated lavas**. *Canadian Mineralogist* 26 (3), 517-540
- EMBLEY, R.W.; CHADWICH, W.W.; JONASSON, I.R.; BUTTERFIELD, D.A.; BAKER, E.T. 1995. **Initial results of the rapid response to the 1993 CoAxial event: Relationships between hydrothermal and volcanic processes**. *Geophysical Research Letters* 22 (2), 143-146
- ENGLAND, B.M.; OSTWALD, J. 1993. **Framboid-derived structures in some Tasman fold belt base-metal sulphide deposits, New-South-Wales, Australia**. *Ore Geology Reviews* 7 (5), 381-412, doi: [10.1016/0169-1368\(93\)90002-G](https://doi.org/10.1016/0169-1368(93)90002-G)
- ENGLAND, G.L.; RASMUSSEN, B.; KRAPEZ, B.; GROVES, D.I. 2002. **Palaeoenvironmental significance of rounded pyrite in siliciclastic sequences of the Late Archean Witwatersrand Basin: oxygen-deficient atmosphere or hydrothermal alteration?** *Sedimentology* 49 (6), 1133-1156, doi: [10.1046/j.1365-3091.2002.00479.x](https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.2002.00479.x)

- EVANS, M.A.; ELMORE, R.D. 2006. **Fluid control of localized mineral domains in limestone pressure solution structures.** Journal of Structural Geology 28 (2), 284-301, doi: [10.1016/j.jsg.2005.10.004](https://doi.org/10.1016/j.jsg.2005.10.004)
- FABRICIUS, F. 1961. **Die strukturen des “Rogenpyrits” (Koessener Schichten, Raet) als beitrag zum problem der “Vererzten Bakterien”.** Geologische Rundschau 51, 647-657
- FAIRÉN, A.G.; DOHM, J.M.; BAKER, V.R.; DE-PABLO, M.A.; RUIZ, J.; FERRIES, J.C.; ANDERSON, R.C. 2003. **Episodic flood inundations of the northern plains of Mars.** Icarus 165 (1), 53-67, doi: [10.1016/S0019-1035\(03\)00144-1](https://doi.org/10.1016/S0019-1035(03)00144-1)
- FAIRÉN, A.G.; AMILS, R.; LEANDRO, F.; DOHN, J.M.; SCHULZE-MAKUCH, D.; RODRÍGUEZ, A.P. 2006. **Spherical hematite concretions in Meridiani Planum, Mars, and Monterde, northeast Spain: an analogue aqueous origin.** Lunar and Planetary Science 37, 1650
- FALCONER, D.M.; CRAW, D.; YOUNGSON, J.H.; FAURE, K. 2006. **Gold and sulphide minerals in Tertiary quartz pebble conglomerate gold placers, Southland, New Zealand.** Ore Geology Reviews 28 (4), 525-545, doi: [10.1016/j.oregeorev.2005.03.009](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.03.009)
- FARRAND, M. 1970. **Framboidal sulphides precipitated synthetically.** Mineralium Deposita 5 (3), 237-247, doi: [10.1007/BF00201990](https://doi.org/10.1007/BF00201990)
- FERRIS, F.G.; SHOTYK, W.; FYFE, S. 1989. **Mineral formation and decomposition by microorganisms.** En: Beveridge, T.J.; Doyle, R.J. (Eds.) Metal ions and bacteria. John Wiley and Sons, New York, 413-441
- FISHER, I.S.J.; HUDSON, J.D. 1985. **Pyrite geochemistry and fossil preservation in shales.** En: Whittington, H.B.; Morris, S.C. (Eds.) Extraordinary fossil biotas: their ecological and evolutionary significance. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences 311 (1148), 167-169
- FLINCH, J.F.; VAIL, P.R. 1998. **Plio-Pleistocene sequence stratigraphy and tectonics of the Gibraltar Arc.** En: Graciansky, P.C.; Hardenbol, J.; Thierry, J.; Vail, P.R. (Eds.) Mesozoic and Cenozoic sequence stratigraphy of European basins. SEPM Special Publications 60, 199-208
- FLINCH, J.A.; BALLY, A.W.; WU, S. 1996. **Emplacement of a passive-margin evaporitic allochthon in the Betic Cordillera of Spain.** Geology 24 (1), 67-70, doi: [10.1130/0091-7613\(1996\)024<0067:EOAPME>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024<0067:EOAPME>2.3.CO;2)
- FOLK, R.L. 1998. **Nannobacteria and the precipitation of pyrite as framboids and larger crystals: some comparisons with copper minerals (abstract).** Southeastern section, Geological Society of America 30, 12
- FOLK, R.L. 2005. **Nannobacteria and the formation of framboidal pyrite: Textural evidence.** Journal of Earth System Science 114 (3), 369-374
- FORMISANO, V.; ATREYA, S.; ENCRENAZ, T.; IGNATIEV, N.; GIURANNA, M. 2004. **Detection of methane in the atmosphere of Mars.** Science 306 (5702), 1758-1761, doi: [10.1126/science.1101732](https://doi.org/10.1126/science.1101732)
- FORTIN, D.; LANGLEY, S. 2005. **Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals.** Earth-Science Reviews 72 (1-2), 1-19, doi: [10.1016/j.earscirev.2005.03.002](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.03.002)
- FORTIN, D.; FERRIS, F.G.; BEVERIDGE, T.J. 1997. **Surface-mediated mineral development by bacteria.** Reviews in Mineralogy and Geochemistry 35 (1), 161-180
- FORTIN, D.; FERRIS, F.G.; SCOTT, S.D. 1998. **Formation of Fe-silicates and Fe-oxides on bacterial surfaces in samples collected near hydrothermal vents on the Southern Explorer Ridge in the northeast Pacific Ocean.** American Mineralogist 83 (11-12), 1399-1408
- FOUQUET, Y.; WAFIK, A.; CAMBON, P.; MEVEL, C.; MEYER, G.; GENTE, P. 1993. **Tectonic setting and mineralogical and geochemical zonation in the Snake Pit sulphide deposit (Mid-Atlantic Ridge at 23°N).** Economic Geology 88 (8), 2014-2032
- FOUQUET, Y.; KNOTT, R.; CAMBON, P.; FALICK, A.E.; RICKARD, D.; DESBRUYERE, D. 1996. **Formation of large sulphide mineral deposits along fast-spreading ridges: example from off-axial deposits at 12°43'N, east pacific Rise.** Earth and Planetary Science Letters 144 (1-2), 147-162, doi: [10.1016/0012-821X\(96\)00142-2](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00142-2)

- FRANKEL, R.B.; BAZYLINSKI, D.A. 2003. **Biologically induced mineralization by bacteria**. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 54 (1), 95-114, doi: [10.2113/0540095](https://doi.org/10.2113/0540095)
- FREITAG, K.; BOYLE, A.P.; NELSON, E.; HITZMAN, M.; CHURCHILL, J.; LOPEZ-PEDROSA, M. 2004. **The use of electron backscatter diffraction and orientation contrast imaging as tools for sulphide textural studies: example from the Greens Creek deposit (Alaska)**. Mineralium Deposita 39 (1), 103-113, doi: [10.1007/s00126-003-0386-8](https://doi.org/10.1007/s00126-003-0386-8)
- FRÜH-GREEN, G.; KELLEY, D.S.; BERNASCONI, S.M.; KARSON, J.A.; LUDWIG, K.A.; BUTTERFIELD, D.A.; BOSHI, C.; PROSKUROWSKI, G. 2003. **30000 years of hydrothermal activity at the Lost City vent field**. Science 301 (5632), 495-498, doi: [10.1126/science.1085582](https://doi.org/10.1126/science.1085582)
- FUJIKURA, K.; KOJIMA, S.; TAMAKI, K.; MAKI, Y.; HUNT, J.; OKUTANI, T. 1999. **The deepest chemosynthesis-based community yet discovered from the hadal zone, 7326 m deep, in the Japan Trench**. Marine ecology Progress series 190, 17-26
- FURUKAWA, Y.; BARNES, H.L. 1995. **Reactions forming pyrite from precipitated amorphous ferrous sulphate**. En Vairamurthy, V.; Schoonen, M.A.A. (Eds.) Geochemical transformations of sedimentary sulphur, ACS Symposium 612, 194-205
- GAMMONS, C.H.; FRANDSEN, A.K. 2001. **Fate and transport of metals in H₂S-rich waters at a treatment wetland**. Geochemical Transactions 2 (1), 1-15, doi: [10.1186/1467-4866-2-1](https://doi.org/10.1186/1467-4866-2-1)
- GARCÍA-CASTELLANOS, D.; FERNÁNDEZ, M.; TORNÉ, M. 2002. **Modeling the evolution of the Guadalquivir foreland basin (southern Spain)**. Tectonics 21 (3), 1018, doi: [10.1029/2001TC001339](https://doi.org/10.1029/2001TC001339)
- GARCÍA-GUINEA, J.; MARTÍNEZ-FRÍAS, J.; GONZÁLEZ-MARTÍN, R.; ZAMORA, L. 1997. **Framboidal pyrites in antique books**. Nature 388 (6643), 631
- GARCÍA-GUINEA, J.; MARTÍNEZ-FRÍAS, J.; HARFFY, M. 1998. **Cell-hosted pyrite framboids in fossil woods**. Naturwissenschaften 85 (2), 78-81, doi: [10.1007/s001140050457](https://doi.org/10.1007/s001140050457)
- GARCÍA-LAFUENTE, J.; SARHAN, T.; VARGAS, M.; VARGAS, J.M.; PLAZA, F. 1999. **Tidal motions and tidally induced fluxes through La Línea submarine canyon, western Alboran Sea**. Journal of Geophysical Research 104 (C2), 3109-3120, doi: [10.1029/1998JC900039](https://doi.org/10.1029/1998JC900039)
- GARCÍA-LAFUENTE, J.; VARGAS, J.M.; PLAZA, F.; SARHAN, T.; CANDELA, J.; BASCHECK, B. 2000. **Tide at the eastern section of the Strait of Gibraltar**. Journal of Geophysical Research 105 (C6), 14197-14213, doi: [10.1029/2000JC900007](https://doi.org/10.1029/2000JC900007)
- GARDNER, J.M. 2001. **Mud volcanoes revealed and sampled on the Western Moroccan continental margin**. Geophysical Research Letters 28 (2), 339-342, doi: [10.1029/2000GL012141](https://doi.org/10.1029/2000GL012141)
- GARDNER, J.M.; VOGT, P.R.; SOMOZA, L. 2001. **The possible affect of the Mediterranean Outflow Water (MOW) on gas hydrate dissociation in the Gulf of Cádiz**. EOS Transactions American Geophysical Union 82 (47), Fall. Meeting Supplement Abstracts OS12B-0418
- GASCARD, J.C.; RICHEZ, C. 1985. **Water masses and circulation in the Western Alboran Sea and in the Straits of Gibraltar**. Progress in Oceanography 15 (3), 157-216, doi: [10.1016/0079-6611\(85\)90031-X](https://doi.org/10.1016/0079-6611(85)90031-X)
- GENGE, M.J.; BRADLEY, J.; ENGRAND, C.; GOUNELLE, M.; HARVEY, R.P.; GRADY, M.M. 2001. **The petrology of fine-grained micrometeorites: evidence for the diversity of primitive asteroids**. Lunar and Planetary Science 32, 1546
- GILL, F.L.; HARDING, I.C.; LITTLE, C.T.S.; TODD, J.A. 2005. **Palaeogene and Neogene cold seep communities in Barbados, Trinidad and Venezuela: An overview**. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 227 (1-3), 191-209, doi: [10.1016/j.palaeo.2005.04.024](https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.04.024)
- GINSBURG, G.D.; SOLOVIEV, V.A. 1994. **Mud volcano gas hydrates in the Caspian Sea**. Bulletin of the Geological Society of Denmark 41, 95-100
- GOLDFARB, M.S.; CONVERSE, D.R.; HOLLAND, H.D.; EDMOND, J.M. 1983. **The genesis of hot spring deposits in the East Pacific Rise, 21°N**. Economic Geology Monograph 5, 184-197
- GOLDHABER, M.B.; KAPLAN, I.R. 1974. **The sulphur cycle**. En: Goldberg, E.D. (Ed.) The Sea 5, Wiley-Interscience, New-York, 569-655

- GONZÁLEZ, F.J.; PINHEIRO, L.M.; MAGALHÃES, V.H.; IVANOV, M.; SOMOZA, L.; MERINERO, R. 2006A. **Pyrite nucleation induced by sulphate-reducing bacteria in carbonate chimneys from the Vernadsky Ridge, Moroccan Margin (Gulf of Cadiz)**. European Geosciences Union, Geophysical Research Abstracts 8, 03759.
- GONZÁLEZ, F.J.; PINHEIRO, L.M.; MAGALHÃES, V.H.; IVANOV, M.; SOMOZA, L.; MERINERO, R. 2006B. **Sulphate-Reducing bacteria as a nucleation sites for pyrite in carbonate chimneys from the Vernadsky Ridge, Moroccan margin of the Gulf of Cadiz**. Geological Processes on Deep-Water European Margins: International Conference and 15th Anniversary Training Through Research Post-Cruise Meeting, Moscú (Rusia). Abstract book 31-34.
- GONZÁLEZ, F.J.; SOMOZA, L.; LUNAR, R.; MARTÍNEZ-FRÍAS, J.; MARTÍN-RUBÍ, J.A.; TORRES, T.; ORTIZ, J.E.; DÍAZ-DEL-RÍO, V. 2007. **Fe-Mn nodules associated with hydrocarbon seeps: a new discovery in the Gulf of Cadiz (eastern central Atlantic)**. Episodes 30 (3), 187-196
- GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, A.; CÓRDOBA, D.; MATIAS, L.M.; TORNÉ, M. 2001. **Seismic crustal structure in the Gulf of Cádiz (SW Iberian Peninsula)**. Marine Geophysical Researches 22 (3), 207-223, doi: [10.1023/A:1012254420429](https://doi.org/10.1023/A:1012254420429)
- GORNITZ, V.; FUNG, I. 1994 **Potential distribution of methane hydrates in the world's oceans**. Global Biogeochemical Cycles 8 (3), 335-348, doi: [10.1029/94GB00766](https://doi.org/10.1029/94GB00766)
- GOUNELLE, M.; ENGRAND, C.; MAURETTE, M.; KURAT, G.; MCKEEGAN, K.D.; BRANDSTÄTTER, F. 2005. **Small Antarctic micrometeorites: A mineralogical and in situ oxygen isotope study**. Meteoritics and Planetary Science 40 (6), 917-932
- GRÀCIA, E.; DAÑOBEITIA, J.; VERGÉS, J.; BARTOLOMÉ, R.; CÓRDOBA, D. 2003. **Alpine tectonics: II. Betic Cordillera and Balearic Islands. Iberian margin) at the convergence of the Eurasian and African plates**. Tectonics 22 (4), 1033, doi: [10.1029/2001TC901045](https://doi.org/10.1029/2001TC901045)
- GRAHAM, U.M.; ROBERTSON, J.D. 1995. **Micro-PIXE analysis of framboidal pyrite and associated maceral types in oil-shale**. Fuel 74 (4), 530-535, doi: [10.1016/0016-2361\(95\)98355-I](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)98355-I)
- GREINERT, J.; BOHRMANN, G.; SUESS, E. 2001. **Gas hydrate-associated carbonates and methane-venting at Hydrate Ridge: classification, distribution, and origin of authigenic lithologies**. En: Paull, C.K.; Dillon, W.P. (Eds.) Natural gas hydrates: occurrence, distribution and detection, Geophysical Monograph 124, 99-113
- GRIMES, S.T.; BROCK, F.; RICKARD, D.; DAVIES, K.L.; EDWARDS, D.; BRIGGS, D.E.G.; PARKES, R.J. 2001. **Understanding fossilization: Experimental pyritization of plants**. Geology 29 (2), 123-126, doi: [10.1130/0091-7613\(2001\)029<0123:UFEPOP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2001)029<0123:UFEPOP>2.0.CO;2)
- GRIMES, S.T.; DAVIES, K.L.; BUTLER, I.B.; BROCK, F.; EDWARDS, D.; RICKARD, D.; BRIGGS, D.E.G.; PARKES, R.J. 2002. **Fossil plants from the Eocene London Clay: the use of pyrite textures to determine the mechanism of pyritisation**. Journal of the Geological Society 159 (5), 493-501, doi: [10.1144/0016-764901-176](https://doi.org/10.1144/0016-764901-176)
- GRIMISON, N.L.; CHEN, W.P. 1986. **The Azores-Gibraltar plate boundary: focal mechanisms, depths of earthquakes, and their tectonic implication**. Journal of Geophysical Research 91 (B2), 2029-2048
- HAGGERTY, J.A. 1991. **Evidence from fluid seeps atop serpentine seamounts in the Marianas forearc: Clues for emplacement of the seamounts and their relationships to forearc tectonics**. Marine Geology 102 (1-4), 293-309, doi: [10.1016/0025-3227\(91\)90013-T](https://doi.org/10.1016/0025-3227(91)90013-T)
- HALLAM, S.J.; PUTNAM, N.; PRESTON, C.M.; DETTER, J.C.; ROKHSAR, D.; RICHARDSON, P.M.; DELONG, E.F. 2004. **Reverse methanogenesis: Testing the hypothesis with environmental genomics**. Science 305 (5689), 1457-1462, doi: [10.1126/science.1100025](https://doi.org/10.1126/science.1100025)
- HALLBAUER, D.K. 1986. **The mineralogy and geochemistry of Witwatersrand pyrite, gold, uranium and carbonaceous matter**. En: Anhaeusser, C.R.; Maske, S. (Eds.) Mineral Deposits of Southern Africa. Geological Society of South Africa, 731-752
- HAN, X.; SUESS, E.; SAHLING, H.; WALLMANN, K. 2004. **Fluid venting activity on the Costa Rica Margin: new results from authigenic carbonates**. International Journal of Earth Sciences 93 (4), 596-611, doi: [10.1007/s00531-004-0402-y](https://doi.org/10.1007/s00531-004-0402-y)

- HANNINGTON, M.D.; SCOTT, S.D. 1988. **Mineralogy and geochemistry of a hydrothermal silica-sulphide-sulphate spire in the caldera of Axial Seamount, Juan de Fuca Ridge**. *Canadian Mineralogist* 26 (3), 603-625
- HANNINGTON, M.D.; JONASSON, I.R.; HERZIG, P.M.; PETERSEN, S. 1995. **Physical and chemical processes of seafloor mineralization at mid-ocean ridges**. En: Humphris, S.; Zierenberg, R.A.; Mullineaux, L.S.; Thomson, R.E. (Eds.), *Seafloor hydrothermal systems, physical, chemical, biological and geological interactions*, Geophysical Monograph, 91, American Geophysical Union, Washington DC, 115-157
- HANSON, R.S.; HANSON, T.E. 1996. **Methanotrophic bacteria**. *Microbiological Reviews* 60 (2), 439-471
- HARMANDAS, N.G.; NAVARRO-FERNANDEZ, E.; KOUTSOUKOS, P.G. 1998. **Crystal growth of pyrite in aqueous solutions. Inhibition by organophosphorus compounds**. *Langmuir* 14 (5), 1250-1255
- HARVEY-KELLY, F.E.L.; JONASSON, I.R.; FRANKLIN, J.M.; EMBLEY, R.W. 1988. **Sulphide deposits of Axial Seamount: Mineralogy and chemistry**. *EOS transactions American Geophysical Union* 69 (44), 1499-1500
- HAYMON, R.M. 1983. **Growth history of hydrothermal black smoker chimneys**. *Nature* 301 (5902), 695-698, doi: [10.1038/301695a0](https://doi.org/10.1038/301695a0)
- HAYMON, R.M.; KASTNER, M. 1981. **Hot spring deposits on the East Pacific Rise at 21°N: Preliminary description of mineralogy and genesis**. *Earth and Planetary Science Letters* 53 (3), 363-381, doi: [10.1016/0012-821X\(81\)90041-8](https://doi.org/10.1016/0012-821X(81)90041-8)
- HAYMON, R.M.; KASTNER, M. 1986. **Caminite, a new magnesium-hydroxide-sulphate hydrate mineral found in a submarine hydrothermal deposits, East Pacific Rise, 21°N**. *American Mineralogist* 71 (5-6), 819-825
- HAYMON, R.M.; FORNARI, D.J.; VON-DAMM, K.L.; LILLEY, M.D.; PERFIT, M.R.; EDMOND, J.M.; SHANKS, W.C.; LUTZ, R.A.; GREBMEIER, J.M.; CARBOTTE, S.; WRIGHT, D.; McLAUGHLIN, E.; SMITH, M.; BEEDLE, N.; OLSON, E. 1993. **Volcanic eruption of the mid-ocean ridge along the East Pacific Rise crest at 9°45'-52°N: direct submersible observations of seafloor phenomenon associated with an eruption in April 1991**. *Earth and Planetary Science Letters* 119 (1-2), 85-101, doi: [10.1016/0012-821X\(93\)90008-W](https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90008-W)
- HEKINIAN, R.; FOUQUET, Y. 1985. **Volcanism and metallogenesis of axial and off-axial structures on the East Pacific Rise near 13°N**. *Economic Geology* 80 (2), 221-249
- HENSEN, C.; WALLMANN, K. 2005. **Methane formation at Costa Rica continental margin: constraints for gas hydrate inventories and cross-décollement fluid flow**. *Earth and Planetary Science Letters* 236 (1-2), 41-60, doi: [10.1016/j.epsl.2005.06.007](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.06.007)
- HENSEN, C.; WALLMANN, K.; SCHMIDT, M.; RANERO, C.R.; SUESS, E. 2004. **Fluid expulsion related to mud extrusion off Costa Rica continental margin: a window to the subducting slab**. *Geology* 32 (3), 201-204, doi: [10.1130/G20119.1](https://doi.org/10.1130/G20119.1)
- HENSEN, C.; NUZZO, M.; HORNIBROOK, E.; PINHEIRO, L.M.; BOCK, B.; MAGALHÃES, V.H.; BRUCKMANN, W. 2007. **Sources of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz: indications for hydrothermal imprint**. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (5), 1232-1248, doi: [10.1016/j.gca.2006.11.022](https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.11.022)
- HERBERT, R.B.JR.; BENNER, S.G.; PRATT, A.R.; BLOWES, D.W. 1998. **Surface chemistry and morphology of poorly crystalline iron sulphides precipitated in media containing sulphate-reducing bacteria**. *Chemical Geology* 144 (1-2), 87-97, doi: [10.1016/S0009-2541\(97\)00122-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00122-8)
- HERNÁNDEZ-MOLINA, F.J.; SOMOZA, L.; LOBO, F.J. 2000. **Seismic stratigraphy of the Gulf of Cádiz continental shelf: a model for Late Quaternary very high-resolution sequence stratigraphy and response to sea-level fall**. En: Hunt, D.; Gawthorpe, R.L.G. (Eds.) *Sedimentary responses to forced regressions*. Geological Society of London Special Publications 172, 329-362, doi: [10.1144/GSL.SP.2000.172.01.15](https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2000.172.01.15)
- HERNÁNDEZ-MOLINA, F.J.; LLAVE, E.; STOW, D.A.V.; GARCÍA, M.; SOMOZA, L.; VÁZQUEZ, J.T.; LOBO, F.J.; MAESTRO, A.; DÍAZ-DEL-RÍO, V.; LEÓN, R.; MEDIALDEA, T.; GARDNER, J. 2006. **The contourite depositional system of the Gulf of Cádiz: a sedimentary model related to the bottom current activity of the Mediterranean Outflow Water and the continental margin characteristics**. *Deep-Sea Research II* 53 (11-13), 1420-1463, doi: [10.1016/j.dsr2.2006.04.016](https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.04.016)

- HERZIG, P.M. 1999, **Economic potential of sea-floor massive sulphide deposits: ancient and modern**. Philosophical Transactions of the Royal Society of London series A 357, 861-875
- HINRICHS, K.-U.; BOETIUS, A. 2002. **The anaerobic oxidation of methane: new insights in microbial ecology and biogeochemistry**. En: Wefer, G.; Billett, D.; Hebbeln, D.; Jørgensen, B.B.; Schlüter, M.; Van Weering, T. (Eds.). Ocean Margin Systems, Springer-Verlag, Berlin, 457-477
- HINRICHS, K.-U.; HAYES, J.M.; SYLVA, S.P.; BREWER, P.G.; DELONG, E.F. 1999. **Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments**. Nature 398 (6730), 802-805, doi: [10.1038/19751](https://doi.org/10.1038/19751)
- HINRICHS, K.-U.; SUMMONS, R.E.; ORPHAN, V.; SYLVA, S.P.; HAYES, J.M. 2000. **Molecular and isotopic analyses of anaerobic methane-oxidizing communities in marine sediments**. Organic Geochemistry 31 (12), 1685-1701, doi: [10.1016/S0146-6380\(00\)00106-6](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00106-6)
- HOEHLER, T.M.; ALPERIN, M.J.; ALBERT, D.B.; MARTENS, C.S. 1994. **Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: Evidence for a methanogen-sulphate reducer consortium**. Global Biogeochemical Cycles 8 (4), 451-464, doi: [10.1029/94GB01800](https://doi.org/10.1029/94GB01800)
- HOOVER, R.B.; ROZANOV, A.Y. 2003. **Microfossils, biominerals, and chemical biomarkers in meteorites**. Instruments, Methods, and Missions for Astrobiology VI, Proceedings of the SPIE 4939, 10-27, doi: [10.1117/12.501868](https://doi.org/10.1117/12.501868)
- HOOVER, R.B.; JERMAN, G.; ROZANOV, A.Y.; DAVIES, P.C.W. 2003. **Biomarkers and microfossils in the Murchison, Tagish Lake and Rainbow meteorites**. Instruments, Methods, and Missions for Astrobiology V, Proceedings of the SPIE 4859, 15-31, doi: [10.1117/12.463321](https://doi.org/10.1117/12.463321)
- HOOVER, R.B.; ROZANOV, A.Y.; JERMAN, G.; COSTEN, J. 2004. **Microfossils in CI and CO carbonaceous meteorites**. Instruments, Methods, and Missions for Astrobiology VII, Proceedings of the SPIE 5163, 7-23, doi: [10.1117/12.513431](https://doi.org/10.1117/12.513431)
- HORITA, J.; BERNDT, M.E. 1999. **Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions**. Science 285 (5430), 1055-1057, doi: [10.1126/science.285.5430.1055](https://doi.org/10.1126/science.285.5430.1055)
- HOUSEN, B.A.; VAN-DER-PLUIJM, B.A.; VAN-DER-VOO, R. 1993A. **Magnetite dissolution and neocrystallization during cleavage formation: Paleomagnetic study of the Martinsburg Formation, Lehigh Gap, Pennsylvania**. Journal of Geophysical Research 98 (B8), 13799-13813
- HOUSEN, B.A.; RICHTER, C.; VAN-DER-PLUIJM, B.A. 1993B. **Composite magnetic anisotropy fabrics: experiments, numerical models, and implications for the quantification of rock fabric**. Tectonophysics 220 (1-4), 1-12, doi: [10.1016/0040-1951\(93\)90219-A](https://doi.org/10.1016/0040-1951(93)90219-A)
- HOVLAND, M. 2002. **On the self-sealing nature of marine seeps**. Continental Shelf Research 22 (16), 2387-2394, doi: [10.1016/S0278-4343\(02\)00063-8](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(02)00063-8)
- HOVLAND, M.; TALBOT, M.R.; QVALE, H.; OLAUSSON, S.; AASBERG, L. 1987. **Methane-related carbonate cements in pockmarks of the North Sea**. Journal of Sedimentary Petrology 57 (5), 881-892
- HOVLAND, M.; GALLAGHER, J.W.; CLENNELL, M.B.; LEKVAM, K. 1997. **Gas hydrate and free gas volumes in marine sediments: example from the Niger Delta front**. Marine and Petroleum Geology 14 (3), 245-255, doi: [10.1016/S0264-8172\(97\)00012-3](https://doi.org/10.1016/S0264-8172(97)00012-3)
- HOVLAND, M.; SVENSEN, H.; FORSBERG, C.F.; JOHANSEN, H.; FICHLER, C.; FOSSÅ, J.H.; JONSSON, R.; RUESLÅTTEN, H. 2005. **Complex pockmarks with carbonate-ridges off mid-Norway: Products of sediment degassing**. Marine Geology 218 (1-4), 191-206, doi: [10.1016/j.margeo.2005.04.005](https://doi.org/10.1016/j.margeo.2005.04.005)
- HOWER, J.C.; RUPPERT, L.F.; EBLE, C.F. 2007. **Lateral variation in geochemistry, petrology, and palynology in the Elswick coal bed, Pike County, Kentucky**. International Journal of Coal Geology 69 (3), 165-178, doi: [10.1016/j.coal.2006.04.007](https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.04.007)
- HUA, X.; BUSECK, P.R. 1998. **Unusual forms of magnetite in Orgueil carbonaceous chondrite**. Meteoritics and Planetary Science 33 (suplemento), A215-A220
- HÜBSCHER, C.; KUKOWSKI, N. 2003. **Complex BSR pattern in the Yaquina Basin off Peru**. Geo-Marine Letters 23 (2), 91-101, doi: [10.1007/s00367-003-0128-z](https://doi.org/10.1007/s00367-003-0128-z)

- HUERTA-DIAZ, M.A.; MORSE, J.W. 1990. **A quantitative method for determination of trace metal concentration in sedimentary pyrite.** Marine Chemistry 29, 119-144, doi: [10.1016/0304-4203\(90\)90009-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(90)90009-2)
- HUERTA-DIAZ, M.A.; MORSE, J.W. 1992. **Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments.** Geochimica et Cosmochimica Acta 56 (7), 2681-2702, doi: [10.1016/0016-7037\(92\)90353-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90353-K)
- IVANOV, M.K.; KENYON, N.; NIELSEN, T.; WHEELER, A.; MONTEIRO, J.; GARDNER, J.; COMAS, M.; AKHMANOV, G.; AKHMETZHANOV, A.; SCIENTIFIC PARTY OF THE TTR-9 CRUISE, 2000. **Goals and principle results of the TTR-9 cruise.** International Conference Geological Processes on European Continental Margins. Intergovernmental Oceanographic Commission Workshop Report 168, 3-4
- IXER, R.A.; VAUGHAN, D.J. 1993. **Lead-zinc-fluorite-baryte deposits of the Pennines, North Wales and Mendips.** En: Patrick, R.A.D.; Polya, D.A. (Eds.) Mineralization in the British Isles. Chapman and Hall, Londres. 355-418
- JACOBS, L.; EMERSON, S. 1985. **Partitioning and transport of metals across the O₂/H₂S interface in a permanently anoxic basin: Framvaren Fjord, Norway.** Geochimica et Cosmochimica Acta 49 (6), 1433-1444, doi: [10.1016/0016-7037\(85\)90293-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90293-5)
- JAKOBSEN, R.; POSTMA, D. 1999. **Redox zoning, rates of sulphate reduction and interactions with Fe-reduction and methanogenesis in a shallow sandy aquifer, Rømø, Denmark.** Geochimica et Cosmochimica Acta 63 (1), 137-151, doi: [10.1016/S0016-7037\(98\)00272-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00272-5)
- JAMBOR, J.L.; BLOWES, D.W. 1998. **Theory and application of mineralogy in environmental studies of sulphide-bearing mine wastes.** En: Cabri, L.J.; Vaughan, D.J. (Eds.) Modern approaches to ore and environmental mineralogy. Mineralogical Association of Canada, 367-401
- JANECKY, D.R.; SEYFRIED, W.E. 1984. **Formation of massive sulphide deposits on oceanic ridges: incremental reaction models for mixing between hydrothermal solutions and seawater.** Geochimica et Cosmochimica Acta 48 (12), 2723-2738, doi: [10.1016/0016-7037\(84\)90319-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90319-3)
- JEDWAB, J. 1971. **La magnétite de la météorite d'Orgueil vue au microscope électronique à balayage.** Icarus 15 (2), 319-340, doi: [10.1016/0019-1035\(71\)90083-2](https://doi.org/10.1016/0019-1035(71)90083-2)
- JIANG, W.-T.; HORNG, C.-S.; ROBERTS, A.P.; PEACOR, D.R. 2001. **Contradictory magnetic polarities in sediments and variable timing of neoformation of authigenic greigite.** Earth and Planetary Science Letters 193, 1-12, doi: [10.1016/S0012-821X\(01\)00497-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00497-6)
- JIMÉNEZ-MUNT, I.; NEGREDO, A.M. 2003. **Neotectonic modelling of the western part of the Africa-Eurasia plate boundary: from the Mid-Atlantic ridge to Algeria.** Earth and Planetary Science Letters 205 (3-4), 257-271, doi: [10.1016/S0012-821X\(02\)01045-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)01045-2)
- JØRGENSEN, B.B. 1977. **Bacterial sulphate reduction within reduced microniches of oxidized marine sediments.** Marine Biology 41 (1), 7-17, doi: [10.1007/BF00390576](https://doi.org/10.1007/BF00390576)
- JØRGENSEN, N.O. 1989. **Holocene methane-derived, dolomite-cemented sandstone pillars from the Kattegat, Denmark.** Marine Geology 88 (1-2), 77-81, doi: [10.1016/0025-3227\(89\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0025-3227(89)90005-4)
- JØRGENSEN, N.O. 1992. **Methane-derived carbonate cementation of marine sediments from the Kattegat, Denmark: Geochemical and geological evidence.** Marine Geology 103 (1-3), 1-13, doi: [10.1016/0025-3227\(92\)90006-4](https://doi.org/10.1016/0025-3227(92)90006-4)
- JUDD, A.G.; HOVLAND, M.; DIMITROV, L.I.; GARCIA-GIL, S.; JUKES, V. 2002. **The geological methane budget at Continental Margins and its influence on climate change.** Geofluids 2 (2), 109-126, doi: [10.1046/j.1468-8123.2002.00027.x](https://doi.org/10.1046/j.1468-8123.2002.00027.x)
- KALLIOKOSKI, J. 1974. **Pyrite framboid: animal, vegetable, or mineral?** Geology 2 (1), 26-27
- KANEHIRA, K.; BACHINSKI, D. 1967. **Framboidal pyrite and concentric textures in the ores of the Tilt Cove mine, Northeastern Newfoundland.** Canadian Mineralogist 9, 124-128
- KANEKO, Y.; TSUNOGAE, T.; MIYANO, T. 2005. **Crystal-size distributions of garnets in metapelites from the northeastern Bushveld contact aureole, South Africa.** American Mineralogist 90 (8-9), 1422-1433, doi: [10.2138/am.2005.1666](https://doi.org/10.2138/am.2005.1666)

- KAPLAN, I.R.; EMERY, K.O.; RITTENBERG, S.C. 1963. **The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments off southern California.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27 (4), 297-331, doi: [10.1016/0016-7037\(63\)90074-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(63)90074-7)
- KAPPLER, A.; STRAUB, K.L. 2005. **Geomicrobiological cycling of iron.** *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 59 (1), 85-108, doi: [10.2138/rmg.2005.59.5](https://doi.org/10.2138/rmg.2005.59.5)
- KELLEY, D.S. 1996. **Methane-rich fluids in the oceanic crust.** *Journal of Geophysical Research* 101 (B2), 2943-2962, doi: [10.1029/95JB02252](https://doi.org/10.1029/95JB02252)
- KELLEY, D.S.; FRÜH-GREEN, G.L. 1999. **Abiogenic methane in deep-seated mid-ocean ridge environments: Insights from stable isotope analyses.** *Journal of Geophysical Research* 104 (B5), 10439-10460, doi: [10.1029/1999JB900058](https://doi.org/10.1029/1999JB900058)
- KELLEY, D.S.; KARSON, J.A.; BLACKMAN, D.K.; FRÜH-GREEN, G.L.; BUTTERFIELD, D.A.; LILLEY, M.D.; OLSON, E.J.; SCHRENK, M.O.; ROE, K.K.; LEBON, G.T.; RIVIZZIGNO, P.; THE AT3-60 SHIPBOARD PARTY 2001. **An offaxis hydrothermal-vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N.** *Nature* 412 (6843), 145-149, doi: [10.1038/35084000](https://doi.org/10.1038/35084000)
- KELLEY, D.S.; KARSON, J.A.; FRÜH-GREEN, G.; YOERGER, D.R.; SHANK, T.M.; BUTTERFIELD, D.A.; HAYES, J.M.; SCHRENK, M.O.; OLSON, E.J.; PROSKUROWSKI, G.; JAKUBA, M.; BRADLEY, A.; LARSON, B.; LUDWIG, K.; GLICKSON, D.; BUCKMAN, K.; BRADLEY, A.S.; BRAZELTON, W.J.; ROE, K.; ELEND, M.J.; DELACOUR, A.; BERNASCONI, S.M.; LILLEY, M.D.; BAROSS, J.A.; SUMMONS, R.E.; SYLVA, S.P. 2005. **A serpentinite-hosted ecosystem: the Lost City hydrothermal field.** *Science* 307 (5714), 1428-1434, doi: [10.1126/science.1102556](https://doi.org/10.1126/science.1102556)
- KELLY, S.R.A.; DITCHFIELD, P.W.; DOUBLEDAY, P.A.; MARSHALL, J.D. 1995. **An Upper Jurassic methane-seep limestone from the fossil Bluff Group forearc basin of Alexander Island, Antarctica.** *Journal of Sedimentary Research* 65 (2A), 274-282
- KERRIDGE, J.F. 1970. **Some observations on the nature of magnetite in the Orgueil meteorite.** *Earth and Planetary Science Letters* 9, 299-306
- KILE, D.E.; EBERL, D.D. 1999. **Crystal growth mechanisms in miarolitic cavities in the Lake George ring complex and vicinity, Colorado.** *American Mineralogist* 84 (5-6), 718-724
- KILE, D.E.; EBERL, D.D.; HOCH, A.R.; REDDY, M.M. 2000. **An assessment of calcite crystal growth mechanisms based on crystal size distributions.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (17), 2937-2950, doi: [10.1016/S0016-7037\(00\)00394-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00394-X)
- KIRIAKOULAKIS, K.; MARSHALL, J.D.; WOLFF, G.A. 2000. **Biomarkers in a Lower Jurassic concretion from Dorset (UK).** *Journal of the Geological Society, London* 157 (1), 207-220
- KLINGELHÖFER, G.; MORRIS, R.V.; BERNHARDT, B.; SCHRÖDER, C.; RODIONOV, D.; DE-SOUZA, P.A.J.; YEN, A.S.; GELLERT, R.; EVLANOV, E.N.; ZUBKOV, B.; FOH, J.; BONNES, U.; KANKELEIT, E.; GÜTLICH, P.; MING, D.W.; RENZ, F.; WDOIWIAK, T.J.; SQUYRES, S.W.; ARVIDSON, R.E. 2004. **Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer spectrometer.** *Science* 306 (5702), 1740-1745, doi: [10.1126/science.1104653](https://doi.org/10.1126/science.1104653)
- KNAUTH, L.P.; BURT, D.M.; WOHLITZ, K.H. 2005. **Impact origin of sediments at the Opportunity landing site on Mars.** *Nature* 438 (7071), 1123-1128, doi: [10.1038/nature04383](https://doi.org/10.1038/nature04383)
- KNITTEL, K.; BOETIUS, A.; LEMKE, A.; EILERS, H.; LOCHTE, K.; PFANNKUCHE, O.; LINKE, P.; AMANN, R. 2003. **Activity, distribution, and diversity of sulphate reducers and other bacteria in sediments above gas hydrate (Cascadia margin, Oregon).** *Geomicrobiology Journal* 20 (4), 269-294, doi: [10.1080/01490450303896](https://doi.org/10.1080/01490450303896)
- KNITTEL, K.; LÖSEKANN, T.; BOETIUS, A.; KORT, R.; AMANN, R. 2005. **Diversity and distribution of methanotrophic Archaea (ANME) at cold seeps.** *Applied and Environmental Microbiology* 71 (1), 467-479, doi: [10.1128/AEM.71.1.467-479.2005](https://doi.org/10.1128/AEM.71.1.467-479.2005)
- KOCHERLA, M.; MAZUMDAR, A.; KARISDDAIAH, S.M.; BOROLE, D.V.; RAMALINGESWARA, RAO, B. 2006. **Evidences of methane-derived authigenic carbonates from the sediments of the Krishna-Godavari Basin, eastern continental margin of India.** *Current Science* 91 (3), 317-323
- KOHN, M.J.; RICIPUTI, L.R.; STAKES, D.; ORANGE, D.L. 1998. **Sulphur isotope variability in biogenic pyrite: Reflections of heterogeneous bacterial colonization?** *American Mineralogist* 83 (11-12), 1454-1468

- KOJIMA, S. 2002. **Deep-sea chemoautosynthesis-based communities in the northwestern Pacific.** *Journal of Oceanography* 58 (2), 343-363, doi: [10.1023/A:1015869927288](https://doi.org/10.1023/A:1015869927288)
- KOLKER, A.; CANNON, W.F.; WESTJOHN, D.B.; WOODRUFF, L.G. 1998. **Arsenic-rich pyrite in the Mississippian Marshall sandstone: source of anomalous arsenic in southeastern Michigan ground water.** Geological Society of America Annual Meeting, Programs and Abstracts 30, 59
- KONHAUSER, K.O. 1998. **Diversity of bacterial iron mineralization.** *Earth-Science Reviews* 43 (3-4), 91-121, doi: [10.1016/S0012-8252\(97\)00036-6](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(97)00036-6)
- KOPF, A.J. 2002. **Significance of mud volcanism.** *Reviews of Geophysics* 40 (2), 1005, doi: [10.1029/2000RG000093](https://doi.org/10.1029/2000RG000093)
- KOPF, A.; KLAESCHEN, D.; MASCLE, J. 2001. **Extreme efficiency of mud volcanism in dewatering accretionary prisms.** *Earth and Planetary Science Letters* 189 (3-4), 295-313, doi: [10.1130/0016-7606\(1984\)95<930:MACOMS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1984)95<930:MACOMS>2.0.CO;2)
- KOPF, A.; BANNERT, B.; BRÜCKMANN, W.; DORSCHER, B.; FOUBERT, A.T.G.; GREVEMEYER, I.; GUTSCHER, M.-A.; HEBBELN, D.; HEESEMANN, B.; HENSEN, C.; KAUL, N.E.; LUTZ, M.; MAGALHÃES, V.H.; MARQUARDT, M.J.; MARTI, A.V.; NASS, K.S.; NEUBERT, N.; NIEMANN, H.; NUZZO, M.; POORT, J.P.D.; ROSIAK, U.D.; SAHLING, H.; SCHNEIDER, J.; SOMOZA, L.; THIEBOT, E.; WILKOP, T.P. 2004. **Report and preliminary results of SONNE cruise SO175. Miami-Bremerhaven, 12.11-30.12.2003.** *Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen* 228-231
- KOSACZ, R.; SAWŁOWICZ, Z. 1983. **The forms of pyrite from the copper deposit on the Fore-Sudetic monocline.** *Rudy i Metale Niezależne* 8, 292-297 (en Polaco)
- KOSKI, R.A.; CLAGUE, D.A.; OUDIN, E. 1984. **Mineralogy and chemistry of massive sulphide deposits from the Juan de Fuca Ridge.** *Geological Society of America Bulletin* 95 (8), 930-945, doi: [10.1016/S0012-821X\(01\)00278-3](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00278-3)
- KOSKI, R.A.; LONSDALE, P.F.; SHANKS, W.C.; BERNDT, M.E.; HOWE, S.S. 1985. **Mineralogy and geochemistry of a sediment-hosted hydrothermal sulphide deposit from the Southern Trough of Guaymas Basin, Gulf of California.** *Journal of Geophysical Research* 90 (B8), 6695-6708
- KOSKI, R.A.; JONASSON, I.R.; KADKO, D.C.; SMITH, V.K.; WONG, F.L. 1994. **Compositions, growth mechanisms, and temporal relations of hydrothermal sulphide-sulphate-silica chimneys at the northern Cleft segment, Juan de Fuca Ridge.** *Journal of Geophysical Research* 99 (B3), 4813-4831, doi: [10.1029/93JB02871](https://doi.org/10.1029/93JB02871)
- KOSTOVA, I.; MARINOV, S.; STEFANOVA, M.; MARKOVA, K.; STAMENOVA, V. 2005. **The distribution of sulphur forms in high-S coals of the Maritza West Basin, Bulgaria.** *Bulletin of Geosciences* 80 (1), 23-32
- KRASNOPOLSKY, V.A.; MAILLARD, J.P.; OWEN, T.C. 2004. **Detection of methane in the martian atmosphere: evidence for life?** *Icarus* 172 (2), 537-547, doi: [10.1016/j.icarus.2004.07.004](https://doi.org/10.1016/j.icarus.2004.07.004)
- KRASNOV, S.G.; GRICHUK, D.V.; STEPANOVA, T. 1993. **Evolutionary trends in composition of oceanic massive sulphide deposits.** *Resource Geology Special Issue* 17, 173-179
- KRÜGER, M.; MEYERDIERKS, A.; GLÖCKNER, F.O.; AMANN, R.; WIDDEL, F.; KUBE, M.; REINHARDT, R.; KAHNT, J.; BÖCHER, R.; THAUER, R.K.; SHIMA, S. 2003. **A conspicuous nickel protein in microbial mats that oxidize methane anaerobically.** *Nature* 426 (6968), 878-881, doi: [10.1038/nature02207](https://doi.org/10.1038/nature02207)
- KULM, L.D.; SUESS, E. 1990. **Relationship between carbonate deposits and fluid venting: Oregon accretionary prism.** *Journal of Geophysical Research* 95 (B6), 8899-8915, doi: [10.1029/89JB02718](https://doi.org/10.1029/89JB02718)
- KVENVOLDEN, K.A. 1988. **Methane hydrate - a major reservoir of carbon in the shallow geosphere?** *Chemical Geology* 71 (1-3), 41-51, doi: [10.1016/0009-2541\(88\)90104-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90104-0)
- KVENVOLDEN, K.A. 1993. **A primer on gas hydrates.** En Howel, D.G. (Ed.). *The Future of Energy Gases*, U.S. Geological Survey Professional Paper 1570. Washington, United States Government Printing Office, 279-291

- LAFITTE, M.; MAURY, R.; PERSEIL, E.A.; BOULEGUE, J. 1985. **Morphological and analytical study of hydrothermal sulphides from 21° north East Pacific Rise**. Earth and Planetary Science Letters 73 (1), 53-64, doi: [10.1016/0012-821X\(85\)90034-2](https://doi.org/10.1016/0012-821X(85)90034-2)
- LANDING, W.M.; BRULAND, K.W. 1987. **The contrasting biogeochemistry of iron and manganese in the Pacific Ocean**. Geochimica et Cosmochimica Acta 51 (1), 29-43, doi: [10.1016/0016-7037\(87\)90004-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90004-4)
- LANDING, W.M.; LEWIS, B.L. 1991. **Thermodynamic modelling of trace metal speciation in the Black Sea**. En: Izdar, E.; Murray, J.W. (Eds.) NATO-ASI Symposium Series: Black Sea Oceanography, Kluwer Academic, 125-160
- LARGE, D.J.; SAWŁOWICZ, Z.; SPRATT, J. 1999. **A cobaltite-framboidal pyrite association from the Kupferschiefer: possible implications for trace element behaviour during the earliest stages of diagenesis**. Mineralogical Magazine 63 (3), 353-361, doi: [10.1180/002646199548574](https://doi.org/10.1180/002646199548574)
- LEBEDEV, L.M. 1967. **Metacolloids in endogenic deposits**. Monographs in Geosciences, Plenum Press, New York, 298
- LELIEVELD, J.; CRUTZEN, P.J.; DENTENER, F.J. 1998. **Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane**. Tellus Series B Chemical and Physical Meteorology 50 (2), 128-150, doi: [10.1034/j.1600-0889.1998.t01-1-00002.x](https://doi.org/10.1034/j.1600-0889.1998.t01-1-00002.x)
- LE-MER, J.; ROGER, P. 2001. **Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils: A review**. European Journal of Soil Biology 37 (1), 25-50, doi: [10.1016/S1164-5563\(01\)01067-6](https://doi.org/10.1016/S1164-5563(01)01067-6)
- LENNIE, A.R.; ENGLAND, K.E.R.; VAUGHAN, D.J. 1995. **Transformation of synthetic mackinawite to hexagonal pyrrhotite: a kinetic study**. American Mineralogist 80, 960-967
- LENNIE, A.R.; VAUGHAN, D.J. 1996. **Spectroscopic studies of iron sulphide formation and phase relations at low temperatures**. En: Darby, D.M.; McCammon, C.; Schaefer, M.W. (Eds.) Mineral spectroscopy; a tribute to Roger G. Burns, Geochemical Society Special Publications 5, 117-131
- LENNIE, A.R.; REDFERN, S.A.T.; CHAMPNESS, P.E.; STODDART, C.P.; SCHOFIELD, P.F.; VAUGHAN, D.J. 1997. **Transformation of mackinawite to greigite: An in situ X-ray powder diffraction and transmission electron microscope study**. American Mineralogist 82, 302-309
- LEÓN, R. 2005. **Modelo SIG del campo de estabilidad de los hidratos de gas: aplicación a las estructuras geológicas ligadas a las emisiones submarinas de fluidos hidrocarburos**. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, 463
- LEÓN, R.; SOMOZA, L.; MEDIALDEA, T.; MAESTRO, A.; DÍAZ-DEL-RÍO, V.; FERNÁNDEZ-PUGA, M.C. 2006. **Classification of sea-floor features associated with methane seeps along the Gulf of Cádiz continental margin**. Deep-Sea Research II 53 (11-13), 1464-1481, doi: [10.1016/j.dsr2.2006.04.009](https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.04.009)
- LEÓN, R.; SOMOZA, L.; MEDIALDEA, T.; GONZÁLEZ, F.J.; DÍAZ-DEL-RÍO, V.; FERNÁNDEZ-PUGA, M.C.; MAESTRO, A.; MATA, M.P. 2007. **Sea-floor features related to hydrocarbon seeps in deepwater carbonate-mud mounds of the Gulf of Cádiz: from mud flows to carbonate precipitates**. Geo-Marine Letters 27 (2-4), 237-247, doi: [10.1007/s00367-007-0074-2](https://doi.org/10.1007/s00367-007-0074-2)
- LEVY, H. 1971. **Normal atmosphere: large radical and formaldehyde concentrations predicted**. Science 173 (3992), 141-143, doi: [10.1126/science.173.3992.141](https://doi.org/10.1126/science.173.3992.141)
- LEWIS, K.B.; MARSHALL, B.A. 1996. **Seep faunas and other indicators of methane-rich dewatering on New Zealand convergent margins**. New Zealand Journal of Geology and Geophysics 39 (2), 181-200
- LIAGHATI, T.; COX, M.E.; PREDA, M. 2005. **Distribution of Fe in waters and bottom sediments of a small estuarine catchment, Pumicestone Region, southeast Queensland, Australia**. Science of the Total Environment 336 (1-3), 243-254, doi: [10.1016/j.scitotenv.2004.05.028](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.05.028)
- LIFSHITZ, I.M.; SLYOZOV, V.V. 1961. **The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions**. Journal of Physics and Chemistry of Solids 19 (1-2), 35-50, doi: [10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3)

- LLAVE, E. 2003. **Análisis morfosedimentario y estratigráfico de los depósitos contorníticos del Golfo de Cádiz: Implicaciones paleoceanográficas.** Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias del Mar, Universidad de Cádiz, 343
- LOBO, F.J.; DIAS, J.M.A.; HERNÁNDEZ-MOLINA, F.J.; GONZÁLEZ, R.; FERNÁNDEZ-SALAS, L.M.; DÍAZ-DEL-RÍO, V. 2005. **Late Quaternary shelf-margin wedges and upper slope progradation in the Gulf of Cadiz margin (SW Iberian Peninsula).** En: Hodgson, D.M.; Flint, S.S. (Eds.) Submarine slope systems; processes and products. Geological Society of London Special Publications 244, 7-25, doi: [10.1144/GSL.SP.2005.244.01.02](https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2005.244.01.02)
- LOLLAR, B.S.; WESTGATE, T.D.; WARD, J.A.; SLATER, G.F.; LACRAMPE-COULOUME, G. 2002. **Abiogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs.** Nature 416 (6880), 522-524, doi: [10.1038/416522a](https://doi.org/10.1038/416522a)
- LONDSDALE, P.; BECKER, K. 1985. **Hydrothermal plumes, hot springs and conductive heat flow in the Southern Trough of Guaymas Basin.** Earth and Planetary Science Letters 73 (2-4), 211-225, doi: [10.1016/0012-821X\(85\)90070-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(85)90070-6)
- LOUGHEED, M.S.; MANCUSO, J.J. 1973. **Hematite framboids in the Negaunee Iron Formation, Michigan: evidence for their biogenic origin.** Economic Geology 68 (2), 202-209
- LOVE, L.G. 1957. **Microorganisms and the presence of syngenetic pyrite.** The Quarterly Journal of the Geological Society of London 113, 429-440
- LOVE, L.G. 1962. **Biogenic primary sulphide of the Permian Kupferschiefer and Marl Slate.** Economic Geology 57 (3), 350-366
- LOVE, L.G. 1965. **Micro-organic material with diagenetic pyrite from the lower Proterozoic Mount Isa shale and a Carboniferous shale.** Proceedings of the Yorkshire Geological Society 35, 187-201
- LOVE, L.G. 1967. **Early diagenetic iron sulphide in recent sediments of the Wash (England).** Sedimentology 9 (4), 327-352, doi: [10.1111/j.1365-3091.1967.tb01339.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1967.tb01339.x)
- LOVE, L.G. 1971. **Early diagenetic polyframboidal pyrite, primary and redeposited, from the Wenlockian Denbigh Grit Group, Conway, North Wales, U.K.** Journal of Sedimentary Petrology 41 (4), 1038-1044
- LOVE, L.G.; AMSTUTZ, G.C. 1966. **Review of microscopic pyrite from the Devonian Chatanooga shale and Rammelsberg Banderz.** Fortschritte der Mineralogie 43, 273-309
- LOVE, L.G.; AMSTUTZ, G.C. 1969. **Framboidal pyrite in two andesites.** Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte 3, 97-108
- LOVE, L.G.; BROCKLEY, H. 1973. **Peripheral radial texture in framboids of polyframboidal pyrite.** Fortschritte der Mineralogie 50, 264-269
- LOVE, L.G.; MURRAY, J.W. 1963. **Biogenic pyrite in recent sediments of Christchurch harbour, England.** American Journal of Science 261, 433-448
- LOVE, L.G.; AL-KAISY, A.T.H.; BROCKLEY, H. 1984. **Mineral and organic material in matrices and coatings of framboidal pyrite from Pennsylvanian sediments, England.** Journal of Sedimentary Petrology 54 (3), 869-876
- LOWENSTAM, H.A.; WEINER, S. 1989. **On biomineralization.** Oxford University Press, New York, 324
- LU, G.; MARSHAK, S.; KENT, D.V. 1990. **Characteristics of magnetic carriers responsible for Late Paleozoic remagnetization in carbonate strata of the mid-continent, USA.** Earth and Planetary Science Letters 99 (4), 351-361, doi: [10.1016/0012-821X\(90\)90139-O](https://doi.org/10.1016/0012-821X(90)90139-O)
- LUTHER, G.W.III. 1991. **Pyrite synthesis via polysulphide compounds.** Geochimica et Cosmochimica Acta 55 (10), 2839-2850, doi: [10.1016/0016-7037\(91\)90449-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90449-F)
- LUTHER, G.W.III; MEYERSON, L.A.; KRAJEWSKI, J.J.; HIRES, R. 1980. **Metal sulphides in estuarine sediments.** Journal of Sedimentary Petrology 50 (4), 1117-1120, doi: [10.1306/212F7B94-2B24-11D7-8648000102C1865D](https://doi.org/10.1306/212F7B94-2B24-11D7-8648000102C1865D)

- LYONS, T.W.; WERNE, J.P.; HOLLANDER, D.J.; MURRAY, R.W. 2003. **Contrasting sulphur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela**. *Chemical Geology* 195 (1-4), 131-157, doi: [10.1016/S0009-2541\(02\)00392-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00392-3)
- MACCREHAN, W.; SHEA, D. 1995. **Temporal relationship of thiols to inorganic sulphur compounds in anoxic Chesapeake Bay sediment porewater**. En Vairavamurthy, M.A.; Schoonen, M.A.A. (Eds.) *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulphur*. American Chemical Society Symposium Series, Washington D.C., 612, 294-310
- MACDONALD, G.J. 1990. **The future of methane as an energy resource**. *Annual Review of Energy* 15 (1), 53-83, doi: [10.1146/annurev.eg.15.110190.000413](https://doi.org/10.1146/annurev.eg.15.110190.000413)
- MACDONALD, K.C.; BECKER, K.; SPIESS, F.N.; BALLARD, R.D. 1980. **Hydrothermal heat flux of the "black smoker" vents on the East Pacific Rise**. *Earth and Planetary Science Letters* 48 (1), 1-7, doi: [10.1016/0012-821X\(80\)90163-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90163-6)
- MACDONALD, I.R.; SAGER, W.W.; PECCINI, M.B. 2003. **Gas hydrate and chemosynthetic biota in mounded bathymetry at mid-slope hydrocarbon seeps: Northern Gulf of Mexico**. *Marine Geology* 198 (1-2), 133-158, doi: [10.1016/S0025-3227\(03\)00098-7](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(03)00098-7)
- MACLEAN, L.C.W.; PRAY, T.J.; ONSTOTT, T.C.; SOUTHAM, G. 2007. **High-resolution structural and chemical characterization of framboidal pyrite formed within a bacterial biofilm**. *American Mineralogist* (en revisión)
- MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M. 2005. **Brock Biology of microorganisms 11ª edición**. Prentice-Hall, New Jersey, 1088
- MAESTRO, A.; SOMOZA, L.; MEDIALDEA, T.; TALBOT, C.J.; LOWRIE, A.; VÁZQUEZ, J.T.; DÍAZ-DEL-RÍO, V. 2003. **Large-scale slope failure involving Triassic and Middle Miocene salt and shale in the Gulf of Cádiz (Atlantic Iberian Margin)**. *Terranova* 15 (6), 380-391, doi: [10.1046/j.1365-3121.2003.00513.x](https://doi.org/10.1046/j.1365-3121.2003.00513.x)
- MAGALHÃES, V.H.; PINHEIRO, L.M.; BIRGUEL, D.; PECKMANN, J.; NIEMANN, H.; SANTOS, L.; VASCONCELOS, C.; MCKENZIE, J.A.; IVANOV, M.K. 2006. **Evidences of microbial mediation in the formation of MDAC in the Gulf of Cadiz**. *American Geophysical Union, Fall Meeting 2006*, abstract B11A-1001
- MAKOWITZ, A.; SIBLEY, D.F. 2001. **Crystal growth mechanisms of quartz overgrowths in a Cambrian quartz arenite**. *Journal of Sedimentary Research* 71 (5), 809-816, doi: [10.1306/2DC4096A-0E47-11D7-8643000102C1865D](https://doi.org/10.1306/2DC4096A-0E47-11D7-8643000102C1865D)
- MALDONADO, A.; SOMOZA, L.; PALLARÉS, L. 1999. **The Betic orogen and the Iberian-African boundary in the Gulf of Cadiz: geological evolution (central North Atlantic)**. *Marine Geology* 155 (1-2), 9-43, doi: [10.1016/S0025-3227\(98\)00139-X](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00139-X)
- MALDONADO, A.; RODERO, J.; PALLARÉS, L.; SOMOZA, L.; MEDIALDEA, T.; HERNÁNDEZ-MOLINA, J.; LOBO, F.J. 2003. **Mapa Geológico 1:200.000 de la Plataforma Continental Española y Zonas Adyacentes**. Instituto Tecnológico GeoMinero de España, memoria y hoja 86-86S (Cádiz), 91
- MARSH, B.D. 1988. **Crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization**. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 99 (3), 277-291, doi: [10.1007/BF00375362](https://doi.org/10.1007/BF00375362)
- MARTENS, C.S.; BERNER, R.A. 1974. **Methane production in interstitial waters of sulphate-depleted marine sediments**. *Science* 185 (4157), 1167-1169, doi: [10.1126/science.185.4157.1167](https://doi.org/10.1126/science.185.4157.1167)
- MARTIN, J.B.; KASTNER, M.; HENRY, P.; LE-PICHON, X.; LALLEMENT, S. 1996. **Chemical and isotopic evidence for sources of fluids in a mud volcano field seaward of the Barbados accretionary wedge**. *Journal of Geophysical Research* 101 (B9), 20325-20345, doi: [10.1029/96JB00140](https://doi.org/10.1029/96JB00140)
- MARTÍNEZ-FRÍAS, J.; NAVARRO, A.; LUNAR, R. 1997. **First reference of pyrite framboids in a Hg-Sb mineralization: The Valle del Azogue mineral deposit (SE Spain)**. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte* 4, 175-184
- MARTÍNEZ-FRÍAS, J.; LUNAR, R.; RODRÍGUEZ-LOSADA, J.A.; DELGADO-HUERTAS, A. 2004. **The volcanism-related multistage hydrothermal system of El Jaro so (SE Spain): Implications for the exploration of Mars**. *Earth, Planets and Space* 56 (5-8), 5-8

- MARTÍNEZ-FRÍAS, J.; AMARAL, G.; VÁZQUEZ, L. 2006. **Astrobiological significance of minerals on Mars surface environment**. Reviews in Environmental Science and Biotechnology 5 (2-3), 219-231, doi: [10.1007/s11157-006-0008-x](https://doi.org/10.1007/s11157-006-0008-x)
- MARTÍNEZ-FRÍAS, J.; DELGADO-HUERTAS, A.; GARCÍA-MORENO, F.; REYES, E.; LUNAR, R.; RULL, F. 2007A. **Oxygen and carbon isotopic signatures of extinct low temperature hydrothermal chimneys in the Jaroso Mars analog**. Planetary and Space Science 55 (4), 441-448, doi: [10.1016/j.pss.2006.09.004](https://doi.org/10.1016/j.pss.2006.09.004)
- MARTÍNEZ-FRÍAS, J.; LÁZARO, E.; ESTEVE-NUÑEZ, A. 2007B. **Geomarkers versus biomarkers: paleoenvironmental and astrobiological significance**. Ambio 36 (5), 425-426, doi: [10.1579/0044-7447\(2007\)36\[425:GVBPA\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1579/0044-7447(2007)36[425:GVBPA]2.0.CO;2)
- MARTÍN-RUBÍ, J.A. 1990. **Análisis por FRX de Ce, La, Y, Th, Nb y Ta y su contribución a la geoquímica de estos elementos**. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid
- MASSAAD, M. 1974. **Framboidal pyrite in concretions**. Mineralium Deposita 9 (1), 87-89, doi: [10.1007/BF00203282](https://doi.org/10.1007/BF00203282)
- MATSUMOTO, R. 1990. **Vuggy carbonate crust formed by hydrocarbon seepage on the continental shelf of Baffin Island, northeast Canada**. Geochemical Journal 24 (3), 143-158
- MAURITZEN, C.; MOREL, Y.; PAILLET, J. 2001. **On the influence of Mediterranean Water on the Central Waters of the North Atlantic Ocean**. Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers 48 (2), 347-381, doi: [10.1016/S0967-0637\(00\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(00)00043-1)
- MAZULLO, S.J. 2000. **Organogenic dolomitization in peritidal to deep-sea sediments**. Journal of Sedimentary Research 70 (1), 10-23, doi: [10.1306/2DC408F9-0E47-11D7-8643000102C1865D](https://doi.org/10.1306/2DC408F9-0E47-11D7-8643000102C1865D)
- MAZURENKO, L.L.; SOLOVIEV, V.A.; BELENKAYA, I.; IVANOV, M.K.; PINHEIRO, L.M. 2002. **Mud volcano gas hydrates in the Gulf of Cadiz**. Terra Nova 14 (5), 321-329, doi: [10.1046/j.1365-3121.2002.00428.x](https://doi.org/10.1046/j.1365-3121.2002.00428.x)
- MAZURENKO, L.L.; SOLOVIEV, V.A.; GARDNER, J.M.; IVANOV, M.K. 2003. **Gas hydrates in the Ginsburg and Yuma mud volcano sediments (Moroccan Margin): results of chemical and isotopic studies of pore water**. Marine Geology 195 (1-4), 201-210, doi: [10.1016/S0025-3227\(02\)00688-6](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(02)00688-6)
- MAZZINI, A.; IVANOV, M.K.; PARNELL, J.; STADNITSKAIA, A.; CRONIN, B.T.; POLUDETAKINA, E.; MAZURENKO, L.; VAN-WEERING, T.C.E. 2004. **Methane-related authigenic carbonates from the Black Sea: geochemical characterisation and relation to seeping fluids**. Marine Geology 212 (1-4), 153-181, doi: [10.1016/j.margeo.2004.08.001](https://doi.org/10.1016/j.margeo.2004.08.001)
- MAZZINI, A.; ALOISI, G.; AKHMANOV, G.G.; PARNELL, J.; CRONIN, B.T.; MURPHY, P. 2005. **Integrated petrographic and geochemical record of hydrocarbon seepage on the Vøring Plateau**. Journal of the Geological Society, London 162 (5), 815-827, doi: [10.1144/0016-764904-133](https://doi.org/10.1144/0016-764904-133)
- MAZZINI, A.; SVENSEN, H.; HOVLAND, M.; PLANKE, S. 2006. **Comparison and implications from strikingly different authigenic carbonates in a Nyegga complex pockmark, G11, Norwegian Sea**. Marine Geology 231 (1-4), 89-102, doi: [10.1016/j.margeo.2006.05.012](https://doi.org/10.1016/j.margeo.2006.05.012)
- MCCABE, W.L. 1929. **Crystal growth in aqueous solutions: I-Theory**. Industrial and Engineering Chemistry 21 (2), 30-33, doi: [10.1021/ie50229a008](https://doi.org/10.1021/ie50229a008)
- MCCOLLOM, T.M.; HYNEK, B.M. 2005. **A volcanic environment for bedrock diagenesis at Meridiani Planum on Mars**. Nature 438 (7071), 1129-1131, doi: [10.1038/nature04390](https://doi.org/10.1038/nature04390)
- MCKAY, J.L.; LONGSTAFFE, F.J. 2003. **Sulphur isotope geochemistry of pyrite from the Upper Cretaceous Marshybank Formation, Western Interior Basin**. Sedimentary Geology 157 (3-4), 175-195, doi: [10.1016/S0037-0738\(02\)00233-6](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(02)00233-6)
- MEDIALDEA, T.; VEGAS, R.; SOMOZA, L.; VÁZQUEZ, J.T.; MALDONADO, A.; DÍAZ-DEL-RÍO, V.; MAESTRO, A.; CÓRDOBA, D.; FERNÁNDEZ-PUGA, M.C. 2004. **Structure and evolution of the "Olistostrome" complex of the Gibraltar Arc in the Gulf of Cádiz (eastern Central Atlantic): evidence from two long seismic cross-sections**. Marine Geology 209 (1-4), 173-198, doi: [10.1016/j.margeo.2004.05.029](https://doi.org/10.1016/j.margeo.2004.05.029)

- MENOR-SALVÁN, C.; RUÍZ-BERMEJO, M.; OSUNA-ESTEBAN, S.; MERINERO, R.; MARTÍNEZ-FRÍAS, J. 2006. **Application of solid-phase microextraction (SPME) in the analysis of biomarkers in geological samples**. 6th European Workshop on Astrobiology, Lyon. October 2006.
- MENOR-SALVÁN, C.; RUÍZ-BERMEJO, M.; MERINERO, R.; LUNAR, R.; MARTÍNEZ-FRÍAS, J. 2007. **Organic speciation of hydrocarbon-derived carbonate chimneys (Gulf of Cadiz, SW Iberia)**. Goldschmidt Conference Abstract 2007, A652
- MERINERO, R. 2005. **Procesos de biomineralización multiframboidal en chimeneas submarinas metanógenas del Golfo de Cádiz**. Diploma de Estudios Avanzados del programa de doctorado Procesos y Recursos Geológicos de la Universidad Complutense de Madrid, 71.
- MERINERO, R.; LUNAR, R.; MARTÍNEZ-FRÍAS, J.; SOMOZA, L.; DÍAZ-DEL-RÍO, V. 2005A. **Biomineralizaciones multi-framboidales en chimeneas submarinas metanógenas (Golfo de Cádiz)**. Macla 3, 135-139.
- MERINERO, R.; LUNAR, R.; MARTÍNEZ-FRÍAS, J.; SOMOZA, L.; DÍAZ-DEL-RÍO, V. 2005B. **Bacteria-related framboids in submarine, methane-derived carbonate chimneys (Gulf of Cadiz, SW Iberian Peninsula)**. EMU School 2005, Heilderberg (Alemania).
- MERINERO, R.; LUNAR, R.; MARTÍNEZ-FRÍAS, J. 2006A. **Distribuciones de tamaños de cristales y framboides de minerales de hierro en las chimeneas submarinas metanógenas del Golfo de Cádiz**. Macla 4, 313-316.
- MERINERO, R.; LUNAR, R.; MARTÍNEZ-FRÍAS, J.; SOMOZA, L.; DÍAZ-DEL-RÍO, V. 2006B. **Iron-rich coccoidal microcrystals and framboids in submarine, methane-derived carbonate chimneys (Gulf of Cadiz, SW Iberian Peninsula): mineralogy, textures and astrobiological relevance**. European Geosciences Union, Geophysical Research Abstracts 8, 01382.
- MERINERO, R.; LUNAR, R.; MARTÍNEZ-FRÍAS, J.; SOMOZA, L.; DÍAZ-DEL-RÍO, V. 2006C. **Estudio comparativo de chimeneas de carbonatos autígenicos asociados a emisiones de metano del Golfo de Cádiz**. 5º SIMPOSIO sobre el Márgen Ibérico-Atlántico. Aveiro (Portugal), Abstract book 143-144.
- MERINERO, R.; LUNAR, R.; MARTÍNEZ-FRÍAS, J.; SOMOZA, L.; DÍAZ-DEL-RÍO, V. 2008A. **Iron minerals in hydrocarbon seeps related carbonates, Gulf of Cadiz (southwest Iberian Peninsula)**. Marine and Petroleum Geology (artículo en revisión).
- MERINERO, R.; LUNAR, R.; MARTÍNEZ-FRÍAS, J.; SOMOZA, L.; DÍAZ-DEL-RÍO, V. 2008B. **Framboidal pyrite associated with hydrocarbon-derived chimneys: a history of nucleation, growth and oxidation**. European Journal of Mineralogy (artículo en preparación).
- MICHAELIS, W.; SEIFERT, R.; NAUHAUS, K.; TREUDE, T.; THIEL, V.; BLUMENBERG, M.; KNITTEL, K.; GIESEKE, A.; PETERKNECHT, K.; PAPE, T.; BOETIUS, A.; AMANN, R.; JØRGENSEN, B.B.; WIDDEL, F.; PECKMANN, J.; PIMENOV, N.V.; GULIN, M.B. 2002. **Microbial reefs in the Black Sea fueled by anaerobic oxidation of methane**. Science 297 (5583), 1013-1015, doi: [10.1126/science.1072502](https://doi.org/10.1126/science.1072502)
- MILKOV, A.V. 2000. **Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates**. Marine Geology 167 (1-2), 29-42, doi: [10.1016/S0025-3227\(00\)00022-0](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(00)00022-0)
- MILKOV, A.V.; SASSEN, R. 2002. **Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provinces**. Marine and Petroleum Geology 19 (1), 1-11, doi: [10.1016/S0264-8172\(01\)00047-2](https://doi.org/10.1016/S0264-8172(01)00047-2)
- MILKOV, A.V.; SASSEN, R.; APANASOVICH, T.V.; DADASHEV, F.G. 2003. **Global gas flux from mud volcanoes: A significant source of fossil methane in the atmosphere and the ocean**. Geophysical Research Letters 30 (2), 1037. doi: [10.1029/2002GL016358](https://doi.org/10.1029/2002GL016358)
- MILKOV, A.V.; VOGT, P.R.; CRANE, K.; LEIN, A.Y.; SASSEN, R.; CHERKASHEV, G.A. 2004. **Geological, geochemical, and microbial processes at the hydrate-bearing Håkon Mosby mud volcano: a review**. Chemical Geology 205 (3-4), 347-366, doi: [10.1016/j.chemgeo.2003.12.030](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.030)
- MILLIGAN, B.N.; TUNNICLIFFE, V. 1994. **Vent and nonvent faunas of Cleft segment, Juan de Fuca Ridge, and their relations to lava age**. Journal of Geophysical Research 99 (B3), 4777-4786, doi: [10.1029/93JB03210](https://doi.org/10.1029/93JB03210)

- MILLS, R.A. 1995. **Hydrothermal deposits and metalliferous sediments from TAG, 26°N Mid-Atlantic Ridge**. Geological Society of London, Special Publications 87, 121-132, doi: [10.1144/GSL.SP.1995.087.01.11](https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1995.087.01.11)
- MISSACK, E.; STOFFERS, P.; EL-GORES, A. 1989. **Mineralogy, parageneses, and phase relations of copper-iron sulphides in the Atlantis II Deep, Red Sea**. Mineralium Deposita 24 (2), 82-91, doi: [10.1007/BF00206308](https://doi.org/10.1007/BF00206308)
- MÖLLER, P.; KERSTEN, G. 1994. **Electrochemical accumulation of visible gold on pyrite and arsenopyrite surfaces**. Mineralium Deposita 29 (5), 404-413, doi: [10.1007/BF01886958](https://doi.org/10.1007/BF01886958)
- MONTAGNA, P.A.; BAUER, J.E.; TOAL, J.; HARDIN, D.; SPIES, R.B. 1987. **Temporal variability and the relationship between benthic meiofaunal and microbial populations of a natural coastal petroleum seep**. Journal of Marine Research 45 (3), 761-789
- MORRIS, R.V.; MING, D.W.; GRAFF, T.G.; ARVIDSON, R.E.; BELL, J.F.III; SQUYRES, S.W.; MERTZMAN, S.A.; GRUENER, J.E.; GOLDEN, D.C.; LE, L.; ROBINSON, G.A. 2005. **Hematite spherules in basaltic tephra altered under aqueous, acid-sulphate conditions on Mauna Kea volcano, Hawaii: Possible clues for the occurrence of hematite-rich spherules in the Burns formation at Meridiani Planum, Mars**. Earth and Planetary Science Letters 240 (1), 168-178, doi: [10.1016/j.epsl.2005.09.044](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.044)
- MORSE, J.W.; ARAKAKI, T. 1993. **Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS)**. Geochimica et Cosmochimica Acta 57 (15), 3635-3640, doi: [10.1016/0016-7037\(93\)90145-M](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90145-M)
- MORSE, J.W.; LUTHER, G.W.III. 1999. **Chemical influences on trace metal-sulphide interactions in anoxic sediments**. Geochimica et Cosmochimica Acta 63 (19-20), 3373-3378, doi: [10.1016/S0016-7037\(99\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00258-6)
- MORSE, J.W.; RICKARD, D. 2004. **Chemical dynamics of sedimentary acid volatile sulphide**. Environmental science and technology 38 (7), 131A-136A
- MORSE, J.W.; WANG, Q. 1997. **Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments: II. Influence of precursor iron minerals and organic matter**. Marine Chemistry 57 (3-4), 187-193, doi: [10.1016/S0304-4203\(97\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00050-9)
- MORSE, J.W.; MILLERO, F.J.; CORNWELL, J.C.; RICKARD, D. 1987. **The chemistry of the hydrogen sulphide and iron sulphide systems in natural waters**. Earth-Science Reviews 24 (1), 1-42, doi: [10.1016/0012-8252\(87\)90046-8](https://doi.org/10.1016/0012-8252(87)90046-8)
- MOSES, C.O.; HERMAN, J.S. 1991. **Pyrite oxidation at circumcentral pH**. Geochimica et Cosmochimica Acta 55 (2), 471-482, doi: [10.1016/0016-7037\(91\)90005-P](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90005-P)
- MOSES, C.O.; NORDSTROM, D.K.; HERMAN, J.S.; MILLS, A.L. 1987. **Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron**. Geochimica et Cosmochimica Acta 51 (6), 1561-1571, doi: [10.1016/0016-7037\(87\)90337-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90337-1)
- MÜCKE, A.; BADEJOKO, T.A.; AKANDE, S.O. 1999. **Petrographic-microchemical studies and origin of the Agbaja Phanerozoic Ironstone Formation, Nupe Basin, Nigeria: a product of a ferruginized ooidal kaolin precursor not identical to the Minette-type**. Mineralium Deposita 34 (3), 284-296, doi: [10.1007/s001260050204](https://doi.org/10.1007/s001260050204)
- MÜLLER, G.; FISCHBECK, R. 1973. **Possible natural mechanism for protodolomite formation**. Nature Physical Science 242, 139-141
- MURAMOTO, J.A.; HONJO, S.; FRY, B.; HAY, B.J.; HOWARTH, R.W.; CISNE, J.L. 1991. **Sulphur, iron and organic carbon fluxes in the Black Sea: sulphur isotopic evidence for origin of sulphur fluxes**. Deep-sea research Part A Oceanographic research papers 38 (2), s1151-s1187
- MUROWCHICK, J.B.; BARNES, H.L. 1986. **Marcasite precipitation from hydrothermal solutions**. Geochimica et Cosmochimica Acta 50 (12), 2615-2629, doi: [10.1016/0016-7037\(86\)90214-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90214-0)
- NAEHR, T.H.; RODRIGUEZ, N.M.; BOHRMANN, G.; PAULL, C.K.; BOTZ, R. 2000. **Methane-derived authigenic carbonates associated with gas hydrate decomposition and fluid venting above the Blake Ridge Diapir**. En: Paull, C.K.; Matsumoto, R.; Wallace, P.J.; Dillon, W.P. (Eds.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 164, Ocean Drilling Program, College Station, Texas, 285-300

- NAUHAUS, K.; BOETIUS, A.; KRÜGER, M.; WIDDEL, F. 2002. ***In vitro* demonstration of anaerobic oxidation of methane coupled to sulphate reduction in sediment from a marine gas hydrate area.** Environmental Microbiology 4 (5), 296-305, doi: [10.1046/j.1462-2920.2002.00299.x](https://doi.org/10.1046/j.1462-2920.2002.00299.x)
- NAUHAUS, K.; TREUDE, T.; BOETIUS, A.; KRÜGER, M. 2005. **Environmental regulation of the anaerobic oxidation of methane: a comparison of ANME-I and ANME-II communities.** Environmental Microbiology 7 (1), 98-106, doi: [10.1111/j.1462-2920.2004.00669.x](https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2004.00669.x)
- NEHRKE, G.; VAN-CAPPELLEN, P. 2006. **Framboidal vaterite aggregates and their transformation into calcite: A morphological study.** Journal of Crystal Growth 287 (2), 528-530, doi: [10.1016/j.jcrysgro.2005.11.080](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.11.080)
- NELSON, D.C.; FISHER, C.R. 1995. **Chemoautotrophic and methanotrophic endosymbiotic bacteria at deep-sea vents and seeps.** En: Karl, D.M. (Ed.) The microbiology of deep-sea hydrothermal vents. CRC Press, New York, 125-167
- NELSON, C.H.; BARAZA, J.; MALDONADO, A. 1993. **Mediterranean undercurrent sandy contourites, Gulf of Cádiz, Spain.** Sedimentary geology 82 (1-4), 103-131, doi: [10.1016/0037-0738\(93\)90116-M](https://doi.org/10.1016/0037-0738(93)90116-M)
- NELSON, C.H.; BARAZA, J.; MALDONADO, A.; RODERO, J.; ESCUTIA, C.; BARBER, J.H. 1999. **Influence of the Atlantic inflow and Mediterranean outflow currents on Late Quaternary sedimentary facies of the Gulf of Cádiz continental margin.** Marine Geology 155 (1-2), 99-129, doi: [10.1016/S0025-3227\(98\)00143-1](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00143-1)
- NIELSEN, P.; SWENNEN, R.; DICKSON, J.A.D.; FALICK, A.E.; KEPPENS, E. 1997. **Spheroidal dolomites in a Visean karst system - bacterial induced origin?** Sedimentology 44 (1), 177-195, doi: [10.1111/j.1365-3091.1997.tb00431.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1997.tb00431.x)
- NIEMANN, H.; DUARTE, J.; HENSEN, C.; OMOREGIE, E.; MAGALHÃES, V.H.; ELVERT, M.; PINHEIRO, L.M.; KOPF, A.; BOETIUS, A. 2006. **Microbial methane turnover at mud volcanoes of the Gulf of Cadiz.** Geochimica et Cosmochimica Acta 70 (21), 5336-5355, doi: [10.1016/j.gca.2006.08.010](https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.08.010)
- NORDENG, S.H.; SIBLEY, D.F. 1996. **A crystal growth rate of equation for ancient dolomites; evidence for millimeter-scale flux-limited growth.** Journal of Sedimentary Petrology 66 (3), 477-481
- NUHFER, E.B.; PAVLOVIC, A.S. 1979. **Association of kaolinite with pyritic framboids; discussion.** Journal of Sedimentary Petrology 49 (1), 321-323
- NUZZO, M.; HENSEN, C.; HORNIBROOK, E.; BRUECKMANN, W.; MAGALHÃES, V.H.; PARKES, R.J.; PINHEIRO, L.M. 2005. **Origin of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz (E-Atlantic).** European Geosciences Union, Geophysical Research Abstracts 7, 06264
- OBZHIROV, A.; SHAKIROV, R.; SALYUK, A.; SUESS, E.; BIEBOW, N.; SALOMATIN, A. 2004. **Relation between methane venting, geological structure and seismo-tectonics in the Okhotsk Sea.** Geo-Marine Letters 24 (3), 135-139, doi: [10.1007/s00367-004-0175-0](https://doi.org/10.1007/s00367-004-0175-0)
- OCHOA, J.; BRAY, N.A. 1991. **Water mass exchange in the Gulf of Cádiz.** Deep-Sea Research Part A 38 (suplemento), S465-S503
- OHFUJI, H.; AKAI, J. 2002. **Icosahedral domain structure of framboidal pyrite.** American Mineralogist, 87 (1), 176-180
- OHFUJI, H.; RICKARD, D. 2005. **Experimental syntheses of framboids. A review.** Earth-Science Reviews, 71 (3-4), 147-170, doi: [10.1016/j.earscirev.2005.02.001](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.02.001)
- ORCUTT, B.; BOETIUS, A.; ELVERT, M.; SAMARKIN, V.; JOYE, S.B. 2005. **Molecular biogeochemistry of sulphate reduction, methanogenesis and the anaerobic oxidation of methane at Gulf of Mexico cold seeps.** Geochimica et Cosmochimica Acta 69 (17), 4267-4281, doi: [10.1016/j.gca.2005.04.012](https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.04.012)
- ORMÖ, J.; KOMATSU, G.; CHAN, M.A.; BEITLER, B.; PARRY, W.T. 2004. **Geological features indicative of processes related to the hematite formation in Meridiani Planum and Aram Chaos, Mars: a comparison with diagenetic hematite deposits in southern Utah, USA.** Icarus 171 (2), 295-316, doi: [10.1016/j.icarus.2004.06.001](https://doi.org/10.1016/j.icarus.2004.06.001)
- ORPHAN, V.J.; HOUSE, C.H.; HINRICHS, K.-U.; MCKEEGAN, K.D.; DELONG, E.F. 2001. **Methane-consuming archaea revealed by directly coupled isotopic and phylogenetic analysis.** Science 293 (5529), 484-487, doi: [10.1126/science.1061338](https://doi.org/10.1126/science.1061338)

- ORPHAN, V.J.; HOUSE, C.H.; HINRICHS, K.-U.; MCKEEGAN, K.D.; DELONG, E.F. 2002. **Multiple archaeal groups mediate methane oxidation in anoxic cold seep sediments**. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 99 (11), 7663-7668, doi: [10.1073/pnas.072210299](https://doi.org/10.1073/pnas.072210299)
- ORPHAN, V.J.; USSLER, W.III.; NAEHR, T.H.; HOUSE, C.H.; HINRICHS, K.-U.; PAULL, C.K. 2004. **Geological, geochemical, and microbiological heterogeneity of the seafloor around methane vents in the Eel River Basin, offshore California**. Chemical Geology 205 (3-4), 265-289, doi: [10.1016/j.chemgeo.2003.12.035](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.035)
- ORPIN, A.R. 1997. **Dolomite chimneys as possible evidence of coastal fluid expulsion, uppermost Otago continental slope, southern New Zealand**. Marine Geology 138 (1-2), 51-67, doi: [10.1016/S0025-3227\(96\)00101-6](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(96)00101-6)
- ORTEGA, B.; CABALLERO, M.; LOZANO, S.; VILA CLARA, G.; RODRÍGUEZ, A. 2006. **Rock magnetic and geochemical proxies for iron mineral diagenesis in a tropical lake: Lago Verde, Los Tuxtlas, East-Central Mexico**. Earth and Planetary Science Letters 250 (3-4) 444-458, doi: [10.1016/j.epsl.2006.08.020](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.08.020)
- OSTWALD, J.; ENGLAND, B.M. 1977. **Notes on framboidal pyrite from Allandale New South Wales, Australia**. Mineralium Deposita 12 (1), 111-116, doi: [10.1007/BF00204510](https://doi.org/10.1007/BF00204510)
- OSTWALD, J.; ENGLAND, B.M. 1979. **The relationship between euhedral and framboidal pyrite in base-metal sulphide ores**. Mineral Magazine 43 (326), 297-300, doi: [10.1180/minmag.1979.043.326.13](https://doi.org/10.1180/minmag.1979.043.326.13)
- OSZCZEPALSKI, S. 1999. **Origin of the Kupferschiefer polymetallic mineralization in Poland**. Mineralium Deposita 34 (5-6), 599-613, doi: [10.1007/s001260050222](https://doi.org/10.1007/s001260050222)
- OTERO, X.L.; VIDAL-TORRADO, P.; CALVO-DE-ANTA, R.M.; MACÍAS, F. 2005. **Trace elements in biodeposits and sediments from mussel culture in the Ría de Arousa (Galicia, NW Spain)**. Environmental Pollution 136 (1), 119-134, doi: [10.1016/j.envpol.2004.11.026](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.11.026)
- LOUDIN, E. 1983. **Minéralogie de gisements et indices liés à des zones d'accrétion océaniques actuelles (ride Est-Pacifique et mer Rouge) et fossile (Chypre)**. Chronique de la Recherche Minière 470, 43-55
- PAKTUNC, A.D. 1999. **Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage**. En: Azcue, J.M. (Ed.) Environmental Impacts of Mining Activities. Springer, Berlin, 19-39
- PAKTUNC, A.D.; DAVÉ, N.K. 2002. **Formation of secondary pyrite and carbonate minerals in the Lower Williams Lake tailings basin, Elliot Lake, Ontario, Canada**. American Mineralogist 87 (5-6), 593-602
- PANCOST, R.D.; SINNINGHE-DAMSTÉ, J.S. 2003. **Carbon isotopic compositions of prokaryotic lipids as tracers of carbon cycling in diverse settings**. Chemical Geology 195 (1-4), 29-58, doi: [10.1016/S0009-2541\(02\)00387-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00387-X)
- PARADIS, S.; JONASSON, I.R.; LE-CHEMINANT, G.M.; WATKINSON, D.H. 1988. **Two zinc-rich chimneys from the Plume Site, southern Juan de Fuca Ridge**. Canadian Mineralogist 26 (3), 637-654
- PASSIER, H.F.; MIDDELBURG, J.J.; DE-LANGE, G.J.; BÖTTCHER, M.E. 1999. **Modes of sapropel formation in the eastern Mediterranean: some constraints based on pyrite properties**. Marine Geology 153 (1-4), 199-219, doi: [10.1016/S0025-3227\(98\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00081-4)
- PAULL, C.K.; HECKER, B.; COMMEAU, R.; FREEMAN-LYNDE, R.P.; NEUMANN, C.; CORSO, W.P.; GOLUBIC, S.; HOOK, J.E.; SIKES, E.; CURRAY, J. 1984. **Biological communities at the Florida Escarpment resemble hydrothermal vent taxa**. Science 226 (4677), 965-967, doi: [10.1126/science.226.4677.965](https://doi.org/10.1126/science.226.4677.965)
- PAULL, C.K.; CHANTON, J.P.; NEUMANN, C.; COSTON, J.A.; MARTENS, C.S.; SHOWERS, W. 1992. **Indicators of methane-derived carbonates and chemosynthetic organic carbon deposits; examples from the Florida Escarpment**. Palaios 7 (4), 361-375
- PECKMANN, J.; THIEL, V. 2004. **Carbon cycling at ancient methane seeps**. Chemical Geology 205 (3-4), 443-467, doi: [10.1016/j.chemgeo.2003.12.025](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.025)

- PECKMANN, J.; WALLISER, O.H.; RIEGEL, W.; REITNER, J. 1999a. **Signatures of hydrocarbon venting in a Middle Devonian carbonate mound (Hollard Mound) at the Hamar Laghdad (Antiatlas Morocco)**. *Facies* 40 (1), 281-296, doi: [10.1007/BF02537477](https://doi.org/10.1007/BF02537477)
- PECKMANN, J.; THIEL, V.; MICHAELIS, W.; CLARI, P.; GAILLARD, C.; MARTIRE, L.; REITNER, J. 1999b. **Cold seep deposits of Beauvoisin (Oxfordian; southeastern France) and Marmorito (Miocene; northern Italy): microbially induced authigenic carbonates**. *International Journal of Earth Sciences* 88 (1), 60-75, doi: [10.1007/s005310050246](https://doi.org/10.1007/s005310050246)
- PECKMANN, J.; REIMER, A.; LUTH, U.; LUTH, C.; HANSEN, B.T.; HEINICKE, C.; HOEFS, J.; REITNER, J. 2001. **Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea**. *Marine Geology* 177 (1-2), 129-150; doi: [10.1016/S0025-3227\(01\)00128-1](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(01)00128-1)
- PECKMANN, J.; GOEDERT, J.L.; THIEL, V.; MICHAELIS, W.; REITNER, J. 2002. **A comprehensive approach to the study of methane-seep deposits from the Lincoln Creek Formation, western Washington State USA**. *Sedimentology* 49 (4), 855-873, doi: [10.1046/j.1365-3091.2002.00474.x](https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.2002.00474.x)
- PECKMANN, J.; GOEDERT, J.L.; HEINRICHS, T.; HOEFS, J.; REITNER, J. 2003. **The Late Eocene 'Whiskey Creek' methane-seep deposit (western Washington State): Part II. Petrology, stable isotopes, and biogeochemistry**. *Facies* 48 (1), 241-254, doi: [10.1007/BF02667542](https://doi.org/10.1007/BF02667542)
- PECKMANN, J.; LITTLE, C.T.S.; GILL, F.; REITNER, J. 2005. **Worm tube fossils from the Hollard Mound hydrocarbon-seep deposit, Middle Devonian, Morocco: Palaeozoic seep-related vestimentiferans?**. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 227 (1-3), 242-257, doi: [10.1016/j.palaeo.2005.04.021](https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.04.021)
- PERRY, K.A.; PEDERSEN, T.F. 1993. **Sulphur speciation and pyrite formation in meromictic ex-fjords**. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (18), 4405-4418, doi: [10.1016/0016-7037\(93\)90491-E](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90491-E)
- PETER, J.M.; SCOTT, S.D. 1988. **Mineralogy, composition, and fluid inclusion microthermometry of seafloor hydrothermal deposits in the Southern Trough of Guaymas Basin, Gulf of California**. *Canadian Mineralogist* 26 (3), 567-587
- PINHEIRO, L.; IVANOV, M.K.; SAUTKIN, A.; AKHMANOV, G.; MAGALHÃES, V.; VOLKONSKAYA, A.; MONTEIRO, J.H.; SOMOZA, L.; GARDNER, J.; HAMOUNI, N.; CUNHA, M.R. 2003. **Mud volcanism in the Gulf of Cadiz: results from the TTR-10 cruise**. *Marine Geology* 195 (1-4), 131-151, doi: [10.1016/S0025-3227\(02\)00685-0](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(02)00685-0)
- POHLMAN, J.W.; CANUEL, E.A.; CHAPMAN, N.R.; SPENCE, G.D.; WHITCAR, M.J.; COFFIN, R.B. 2005. **The origin of thermogenic gas hydrates on the northern Cascadia Margin inferred from isotopic ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and D/H) and molecular composition of hydrate and vent gas**. *Organic Geochemistry* 36 (5), 703-716, doi: [10.1016/j.orggeochem.2005.01.011](https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.01.011)
- POPA, R.; KINKLE, B.; BADESCU, A. 2004. **Pyrite framboids as biomarkers for iron-sulphur systems**. *Geomicrobiology Journal* 21 (3), 193-206, doi: [10.1080/01490450490275497](https://doi.org/10.1080/01490450490275497)
- PÓSFAL, M.; DUNIN-BORKOWSKI, R.E. 2006. **Sulphides in Biosystems**. En: Vaughan, D. (Ed.) *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 61 (1), Mineralogical Society of America and the Geochemical Society, Washington, D.C., 679-714, doi: [10.2138/rmg.2006.61.13](https://doi.org/10.2138/rmg.2006.61.13)
- PÓSFAL, M.; BUSECK, P.R.; BAZYLINSKI, D.A.; FRANKEL, R.B. 1998. **Reaction sequence of iron sulphide minerals in bacteria and their use as biomarkers**. *Science* 280 (5365), 880-883, doi: [10.1126/science.280.5365.880](https://doi.org/10.1126/science.280.5365.880)
- PÓSFAL, M.; CZINER, K.; MÁRTON, E.; MÁRTON, P.; BUSECK, P.R.; FRANKEL, R.B.; BAZYLINSKI, D.A. 2001. **Crystal-size distributions and possible biogenic origin of Fe sulphides**. *European Journal of Mineralogy* 13 (4), 691-703, doi: [10.1127/0935-1221/2001/0013-0691](https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-0691)
- PRICE, F.P.; O'NEIL-BARINGER, M. 1994. **Outflows and deep water production by marginal seas**. *Progress in Oceanography* 33 (3), 161-200, doi: [10.1016/0079-6611\(94\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0079-6611(94)90027-2)
- PRICE, R.E.; PICHLER, T. 2006. **Abundance and mineralogical association of arsenic in the Suwannee Limestone (Florida): Implications for arsenic release during water-rock interaction**. *Chemical Geology* 228 (1-3), 44-56, doi: [10.1016/j.chemgeo.2005.11.018](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.11.018)

- PUGH, C.E.; HOSSNER, L.R.; DIXON, J.B. 1984. **Oxidation rate of iron sulphides as affected by surface area, morphology, oxygen concentration, and autotrophic bacteria.** Soil Science 137 (5), 309-314
- PURDY, G.M. 1975. **The Eastern end of the Azores-Gibraltar plate boundary.** Geophysical Journal International 43 (3), 973-1000, doi: [10.1111/j.1365-246X.1975.tb06206.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1975.tb06206.x)
- RAISWELL, R. 1982. **Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron.** American Journal of Science 282, 1244-1263
- RAISWELL, R.; CANFIELD, D.E. 1998. **Sources of iron for pyrite formation in marine sediments.** American Journal of Science 298, 219-245
- RAISWELL, R.; FISHER, Q.J. 2000. **Mudrock-hosted carbonate concretions: a review of growth mechanisms and their influence on chemical and isotopic composition.** Journal of the Geological Society 157 (1), 239-251
- RAMDOHR, P. 1980. **The ore minerals and their intergrowths, segunda edición.** Pergamon Press, Oxford, 1205
- RANDOLPH, A.D.; LARSON, M.A. 1971. **Theory of particulate processes.** Academic Press, New York, 251
- RAYBOULD, J.G. 1973. **Framboidal pyrite associated with lead-zinc mineralisation in mid-Wales.** Lithos 6 (2), 175-181, doi: [10.1016/0024-4937\(73\)90063-7](https://doi.org/10.1016/0024-4937(73)90063-7)
- REEBURGH, W.S. 1996. **Soft spots in the global methane budget.** En Lidstrom, M.E.; Tabita, F.R. (Eds.) 8th International Symposium on Microbial Growth on C1 Compounds. Boston, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 334-342
- REEDER, R.J.; DOLLASE, W.A. 1989. **Structural variation in the dolomite-ankerite solid-solution series: An X-ray, Mössbauer and TEM study.** American Mineralogist 74 (9-10), 1159-1167
- REID, J.L. 1979. **On the contribution of the Mediterranean Sea outflow to the Norwegian-Greenland Sea.** Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers 26 (11), 1199-1223, doi: [10.1016/0198-0149\(79\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0198-0149(79)90064-5)
- REITNER, J.; PECKMANN, J.; BLUMENBERG, M.; MICHAELIS, W.; REIMER, A.; THIEL, V. 2005. **Concretionary methane-seep carbonates and associated microbial communities in Black Sea sediments.** Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 227 (1-3), 18-30, doi: [10.1016/j.palaeo.2005.04.033](https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.04.033)
- RICKARD, D. 1970. **The origin of framboids.** Lithos 3 (3), 269-293, doi: [10.1016/0024-4937\(70\)90079-4](https://doi.org/10.1016/0024-4937(70)90079-4)
- RICKARD, D. 1975. **Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures.** American Journal of Science 275, 636-652
- RICKARD, D. 1997. **Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulphide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation.** Geochimica et Cosmochimica Acta 61 (1), 115-134, doi: [10.1016/S0016-7037\(96\)00321-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00321-3)
- RICKARD, D.; MORSE, J.W. 2005. **Acid volatile sulphide (AVS).** Marine Chemistry 97 (3-4), 141-197, doi: [10.1016/j.marchem.2005.08.004](https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.08.004)
- RICKARD, D.; LUTHER, G.W.III. 1997. **Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulphide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism.** Geochimica et Cosmochimica Acta 61 (1), 135-147, doi: [10.1016/S0016-7037\(96\)00322-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00322-5)
- RICKARD, D.; SCHOONEN, M.A.A.; LUTHER, G.W.III. 1995. **Chemistry of iron sulphides in sedimentary environments.** En Vairavamurthy, M.A.; Schoonen, M.A.A. (Eds.) Geochemical Transformations of Sedimentary Sulphur. American Chemical Society Symposium Series, Washington D.C., 612, 168-193
- RIGBY, P.A.; DOBOS, S.K.; COOK, F.J.; GOONETILLEKE, A. 2006. **Role of organic matter in framboidal pyrite oxidation.** Science of the Total Environment 367 (2-3), 847-854, doi: [10.1016/j.scitotenv.2004.10.011](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.10.011)
- RIQUIER, L.; TRIBOVILLARD, N.; AVERBUCH, O.; DEVLEESCHOUWER, X.; RIBOULLEAU, A. 2006. **The Late Frasnian Kellwasser horizons of the Harz Mountains (Germany): Two oxygen-deficient**

- periods resulting from different mechanisms.** *Chemical Geology* 233 (1-2), 137-155, doi: [10.1016/j.chemgeo.2006.02.021](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.021)
- RITGER, S.; CARSON, B.; SUESS, E. 1987. **Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water expulsion along the Oregon/Washington margin.** *Geological Society of America Bulletin* 98 (2), 147-156, doi: [10.1130/0016-7606\(1987\)98<147:MACFBS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1987)98<147:MACFBS>2.0.CO;2)
- ROBERTS, H.H.; AHARON, P. 1994. **Hydrocarbon-derived carbonate buildups of the northern Gulf of Mexico continental slope: a review of submersible investigations.** *Geo-Marine Letters* 14 (2-3), 135-148, doi: [10.1007/BF01203725](https://doi.org/10.1007/BF01203725)
- ROBERTS, A.P.; TURNER, G.M. 1993. **Diagenetic formation of ferromagnetic iron sulphide minerals in rapidly deposited marine sediments, South Island, New Zealand.** *Earth and Planetary Science Letters* 115 (1-4), 257-273, doi: [10.1016/0012-821X\(93\)90226-Y](https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90226-Y)
- ROBERTS, A.P.; WEABER, R. 2005. **Multiple mechanisms of remagnetization involving sedimentary greigite (Fe₃S₄).** *Earth and Planetary Science Letters* 231 (3-4) 263-277, doi: [10.1016/j.epsl.2004.11.024](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.11.024)
- ROBERTS, A.P.; JIANG, W.-T.; FLORINDO, F.; HORNG, C.-S.; LAJ, C. 2005. **Assessing the timing of greigite formation and the reliability of the Upper Olduvai polarity transition record from the Crostolo River, Italy.** *Geophysical Research Letters* 32, L05307, doi: [10.1029/2004GL022137](https://doi.org/10.1029/2004GL022137)
- ROBIGOU, V.; DELANEY, J.R.; STAKES, D.S. 1993. **Large massive sulphide deposits in a newly discovered active hydrothermal system, the High-Rise Field, Endeavour Segment, Juan de Fuca Ridge.** *Geophysical Research Letters* 20 (17), 1887-1890, doi: [10.1029/93GL01399](https://doi.org/10.1029/93GL01399)
- ROESER, H.A.; STEINER, C.; SCHRECKENBERGER, B.; BLOCK, M. 2002. **Structural development of the Jurassic Magnetic Quiet Zone off Morocco and identification of Middle Jurassic magnetic lineations.** *Journal of Geophysical Research* 107 (B10), 2207, doi: [10.1029/2000JB000094](https://doi.org/10.1029/2000JB000094)
- RONA, P.A.; HANNINGTON, M.D.; RAMAN, C.V.; THOMPSON, G.; TIVEY, M.K.; HUMPHRIS, S.E.; LALOU, C.; PETERSEN, S. 1993. **Active and relict seafloor hydrothermal mineralization at the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge.** *Economic Geology* 88 (8), 1989-2017
- ROSENBAUM, G.; LISTER, G.S.; DUBOZ, C. 2002. **Relative motions of Africa, Iberia and Europe during Alpine orogeny.** *Tectonophysics* 359 (1-2), 117-129, doi: [10.1016/S0040-1951\(02\)00442-0](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(02)00442-0)
- ROSS, D.A.; DEGENS, E.T. 1974. **Recent sediments of the Black Sea.** En: Degens, E.T.; Ross, D.A. (Eds.). *The Black Sea: Geology, Chemistry, and Biology.* American Association of Petroleum Geologists memoir 20, 183-199
- ROWAN, C.J.; ROBERTS, A.P. 2006. **Magnetite dissolution, diachronous greigite formation, and secondary magnetizations from pyrite oxidation: Unravelling complex magnetizations in Neogene marine sediments from New Zealand.** *Earth and Planetary Science Letters* 241 (1-2), 119-137, doi: [10.1016/j.epsl.2005.10.017](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.10.017)
- ROZAN, T.F.; THEBERGE, S.M.; LUTHER, G.W.III. 2000. **Quantifying elemental sulphur (S⁰), bisulphide (HS⁻) and polysulphides (S_x²⁻) using a voltammetric method.** *Analytica Chimica Acta* 415 (1-2), 175-184, doi: [10.1016/S0003-2670\(00\)00844-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00844-8)
- RUIZ-BERMEJO, M.; MENOR-SALVÁN, C.; OSUNA-ESTEBAN, S.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S. 2007. **Prebiotic microreactors: a synthesis of purines and dihydroxy compounds in aqueous aerosol.** *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 37 (2), 123-142, doi: [10.1007/s11084-006-9026-5](https://doi.org/10.1007/s11084-006-9026-5)
- RUÍZ-BERMEJO, M.; MENOR-SALVÁN, C.; MERINERO, R.; OSUNA-ESTEBAN, S.; RODE, B.M.; SOMOZA, L.; LUNAR, R.; MARTÍNEZ-FRÍAS, J. 2008. **Tracing organic compounds in underwater hydrocarbon-derived carbonate chimneys (Gulf of Cádiz, SW Iberia).** *Geo-Marine Letters* (artículo en revisión)
- RUSSELL, M.J.; HALL, A.J. 1997. **The emergence of life from monosulphide bubbles at a submarine hydrothermal redox and pH front.** *Journal of the Geological Society* 154 (3), 377-402, doi: [10.1144/gsjgs.154.3.0377](https://doi.org/10.1144/gsjgs.154.3.0377)

- RUSSELL, M.J.; DAIA, D.; HALL, A.J. 1998. **The emergence of life from FeS bubbles at alkaline hot springs in an acid ocean.** En: Weigel, J.; Adams, M.W. (Eds.) *Thermophiles: The Keys to Molecular Evolution and the Origin of Life?* Taylor and Francis, London, 77-126
- RUST, G.W. 1935. **Colloidal primary copper ores at Cornwall Mines, southeastern Missouri.** *Journal of Geology* 43, 398-426
- SAAGER, P.M.; DE-BAAR, H.J.W.; BURKILL, P.H. 1989. **Manganese and iron in Indian Ocean waters.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53 (9), 2259-2267, doi: [10.1016/0016-7037\(89\)90348-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90348-7)
- SACKETT, W.M. 1978. **Carbon and hydrogen isotope effects during the thermocatalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42 (6), 571-580, doi: [10.1016/0016-7037\(78\)90002-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90002-9)
- SAFFER, B.; MCCABE, C. 1992. **Further studies of carbonate remagnetization in the northern Appalachian basin.** *Journal of Geophysical Research* 97 (B4), 4331-4348
- SAGEMAN, B.B.; MURPHY, A.E.; WERNE, J.P.; VER-STAETEN, C.A.; HOLLANDER, D.J.; LYONS, T.W. 2003. **A tale of shales: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle-Upper Devonian, Appalachian basin.** *Chemical Geology* 195 (1-4), 229-273, doi: [10.1016/S0009-2541\(02\)00397-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00397-2)
- SAKAI, H.; GAMO, T.; OGAWA, Y.; BOULEGUE, J. 1992. **Stable isotopic ratios and origins of the carbonates associated with cold seepage at the eastern Nankai Trough.** *Earth and Planetary Science Letters* 109 (3-4), 391-404, doi: [10.1016/0012-821X\(92\)90101-Z](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90101-Z)
- SAMPLE, J.C.; REID, M.R. 1998. **Contrasting hydrogeologic regimes along strike-slip and thrust faults in the Oregon convergent margin; evidence from the chemistry of syntectonic carbonate cements and veins.** *Geological Society of America Bulletin* 110 (1), 48-59, doi: [10.1130/0016-7606\(1998\)110<0048:CHRASS>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1998)110<0048:CHRASS>2.3.CO;2)
- SÁNCHEZ-ESPAÑA, J.; LÓPEZ-PAMO, E.; SANTOFIMIA, E.; ADUVIRE, O.; REYES, J.; BARETTINO, D. 2005. **Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications.** *Applied Geochemistry* 20 (7), 1320-1356, doi: [10.1016/j.apgeochem.2005.01.011](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.01.011)
- SAPOTA, T.U. 2005. **Morphology, internal structure and chemical composition of oxidized pyrite framboids from sediments of Lake Baikal, Siberia.** *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen* 81 (2), 111-123, doi: [10.1127/0077-7757/2005/0010](https://doi.org/10.1127/0077-7757/2005/0010)
- SASSEN, R.; ROBERTS, H.H.; CARNEY, R.; MILKOV, A.V.; DEFREITAS, D.A.; LANOIL, B.; ZHANG, C. 2004. **Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of the northern Gulf of Mexico continental slope: relation to microbial processes** *Chemical Geology* 205 (3-4), 195-217, doi: [10.1016/j.chemgeo.2003.12.032](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.032)
- SAVAGE, K.S.; TINGLE, T.N.; O'DAY, P.A.; WAYCHUNAS, G.A.; BIRD, D.K. 2000. **Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California.** *Applied Geochemistry* 15 (8), 1219-1244, doi: [10.1016/S0883-2927\(99\)00115-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00115-8)
- SAWŁOWICZ, Z. 1987. **Framboidal pyrite from the metamorphic Radzimowice Schists of Stara Góra (Lower Silesia, Poland).** *Mineralogia Polonica* 18 (1), 57-67
- SAWŁOWICZ, Z. 1990. **Primary copper sulphides from the Kupferschiefer, Poland.** *Mineralium Deposita* 25 (4), 262-271, doi: [10.1007/BF00198995](https://doi.org/10.1007/BF00198995)
- SAWŁOWICZ, Z. 1992. **Primary sulphide mineralization in Cu-Fe-S zones of Kupferschiefer, Fore-Sudetic monocline, Poland.** *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section B. Applied Earth Science* 101, B1-B8
- SAWŁOWICZ, Z. 1993. **Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism.** *International Journal of Earth Sciences* 82 (1), 148-156, doi: [10.1007/BF00563277](https://doi.org/10.1007/BF00563277)
- SAWŁOWICZ, Z. 2000. **Framboids: from their origin to application.** *Prace Mineralogiczne Polska Akademia Nauk* 88, 1-80
- SCHALLREUTER, R. 1984. **Framboidal pyrite in deep sea sediments.** En: Hay, W.W.; Sibuet, J.-C. (Eds.) *Initial Report of the Deep Sea Drilling Project LXXV.* U.S. Government Printing Office, Washington, 875-891

- SCHEIHING, M.H.; GLUSKOTER, H.J.; FINKELMAN, R.B. 1978. **Interstitial networks of kaolinite within pyrite framboids in the Meigs Creek coal of Ohio.** *Journal of Sedimentary Petrology* 48 (3), 723-732
- SCHIEBER, J. 2002a. **The role of an organic slime matrix in the formation of pyritized burrow trails and pyrite concretions.** *Palaios* 17 (1), 104-109, doi: [10.1669/0883-1351\(2002\)017<0104:TROAOS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1669/0883-1351(2002)017<0104:TROAOS>2.0.CO;2)
- SCHIEBER, J. 2002b. **Sedimentary pyrite: A window into the microbial past.** *Geology* 30 (6), 531-534, doi: [10.1130/0091-7613\(2002\)030<0531:SPAWIT>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<0531:SPAWIT>2.0.CO;2)
- SCHIEBER, J.; BAIRD, G. 2001. **On the origin and significance of pyrite spheres in Devonian black shales of North America.** *Journal of Sedimentary Research* 71 (1), 155-166, doi: [10.1306/051600710155](https://doi.org/10.1306/051600710155)
- SCHINDLER, T.L.; KASTING, J.F. 2000. **Synthetic spectra of simulated terrestrial atmospheres containing possible biomarker gases.** *Icarus* 145 (1), 262-271, doi: [10.1006/icar.2000.6340](https://doi.org/10.1006/icar.2000.6340)
- SCHMIDT, M.; BOTZ, R.; WINN, K.; STOFFERS, P.; THIESSEN, O.; HERZIG, P. 2002. **Seeping hydrocarbons and related carbonate mineralisations in sediments south of Lihir Island (New Ireland fore arc basin, Papua New Guinea).** *Chemical Geology* 186 (3-4), 249-264, doi: [10.1016/S0009-2541\(01\)00419-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00419-3)
- SCHNEIDERHÖHN, H. 1923. **Chalkographische untersuchung des mansfelder Kupferschiefers.** *Neues Jahrbuch Für Mineralogie, Geologie und Paläontologie* 47, 1-38
- SCHOONEN, M.A.A. 2004. **Mechanisms of sedimentary pyrite formation.** En: Amend, J.P.; Edwards, K.J.; Lyons, T.W. (Eds) *Sulphur Biogeochemistry - Past and present.* Geological Society of America Special Paper 379, Boulder, Colorado, 117-134, doi: [10.1130/0-8137-2379-5.117](https://doi.org/10.1130/0-8137-2379-5.117)
- SCHOONEN, M.A.A.; BARNES, H.L. 1991A. **Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of FeS₂ below 100°C.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (6), 1495-1504, doi: [10.1016/0016-7037\(91\)90122-L](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90122-L)
- SCHOONEN, M.A.A.; BARNES, H.L. 1991B. **Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (6), 1505-1514, doi: [10.1016/0016-7037\(91\)90123-M](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90123-M)
- SCHOPF, J.M.; EHLERS, E.G.; STILES, D.V.; BIRLE, J.D. 1965. **Fossil iron bacteria preserved in pyrite.** *Proceedings of the American Philosophical Society* 109 (5), 288-308
- SCHOUTEN, C. 1946. **The role of sulphur bacteria in the formation of the so-called sedimentary copper ores and pyritic ore bodies.** *Economic Geology* 41 (5), 517-538
- SCHULTZE-LAM, S.; FORTIN, D.; DAVIS, B.S.; BEVERIDGE, T.J. 1996. **Mineralization of bacterial surfaces.** *Chemical Geology* 132 (1-4), 171-181, doi: [10.1016/S0009-2541\(96\)00053-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(96)00053-8)
- SHIBASAKI, T.; MAJIMA, R. 1997. **A fossil chemosynthetic community from outer shelf environment of the Middle Pleistocene Kakinokidai Formation, Kazusa Group in Boso Peninsula, Chiba Prefecture, central Japan.** *Journal of the Geological Society of Japan* 103 (11), 1065-1080
- SHUEY, R.T. 1975. **Semiconducting ore minerals.** *Developments in economic geology*, 4, Elsevier, Amsterdam, 415
- SIBUET, M.; OLU, K. 1998. **Biogeography, biodiversity and fluid dependence of deep-sea cold-seep communities at active and passive margins.** *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 45 (1-3), 517-567, doi: [10.1016/S0967-0645\(97\)00074-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(97)00074-X)
- SIMONEIT, B.R.T. 2002. **Molecular indicators (biomarkers) of Past Life.** *The Anatomical Record* 268 (3), 186-195, doi: [10.1002/ar.10153](https://doi.org/10.1002/ar.10153)
- SIMONEIT, B.R.T.; LONSDALE, P.F.; EDMOND, J.M.; SHANKS, W.C.III. 1990. **Deep-water hydrocarbon seeps in Guaymas Basin, Gulf of California.** *Applied Geochemistry* 5 (1-2), 41-9, doi: [10.1016/0883-2927\(90\)90034-3](https://doi.org/10.1016/0883-2927(90)90034-3)
- SIMPSON, S.L.; ROCHFORD, L.; BIRCH, G.F. 2002. **Geochemical influences on metal partitioning in contaminated estuarine sediments.** *Marine and Freshwater Research* 53 (1), 9-17, doi: [10.1071/MF01058](https://doi.org/10.1071/MF01058)

- SÖHNEL, O. 1982. **Electrolyte crystal-aqueous solution interfacial tensions from crystallization data.** Journal of Crystal Growth 57 (1), 101-108, doi: [10.1016/0022-0248\(82\)90254-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(82)90254-8)
- SOMA, M.; TANAKA, A.; SEYAMA, H.; SATAKE, K. 1994. **Characterisation of arsenic in lake sediments by X-ray photoelectron spectroscopy.** Geochimica et Cosmochimica Acta 58 (12), 2743-2745, doi: [10.1016/0016-7037\(94\)90141-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90141-4)
- SOMOZA, L.; HERNÁNDEZ-MOLINA, F.J.; DE-ANDRÉS, J.R.; REY, J. 1997. **Continental shelf architecture and sea-level cycles: Late Quaternary high-resolution stratigraphy of the Gulf of Cádiz, Spain.** Geo-Marine Letters 17 (2), 133-139, doi: [10.1007/s003670050018](https://doi.org/10.1007/s003670050018)
- SOMOZA, L.; MAESTRO, A.; LOWRIE, A. 1999. **Allochthonous blocks as hydrocarbon traps in the Gulf of Cadiz.** Offshore Technology Conference OTC 10889, 571-577
- SOMOZA, L.; DÍAZ-DEL-RÍO, V.; HERNÁNDEZ-MOLINA, F.J.; LEÓN, R.; LOBATO, A.; ALVEIRINHO-DIAS, J.M.; RODERO, J.; TASYO TEAM 2000. **New discovery of a mud-volcanoe field related to gas venting in the Gulf of Cádiz. Imagery of multibeam data and ultra-high resolution seismic.** Tercer SIMPOSIO sobre el Márgen Ibérico-Atlántico. Faro (Portugal). Abstract book 397-398.
- SOMOZA, L.; GARDNER, J.M.; DÍAZ-DEL-RÍO, V.; VÁZQUEZ, T.; PINHEIRO, L.; HERNÁNDEZ-MOLINA, F.J. 2002. **Numerous methane gas-related sea floor structures identified in the Gulf of Cádiz.** EOS transactions American Geophysical Union 83 (47), 541-547, doi: [10.1029/2002EO000371](https://doi.org/10.1029/2002EO000371)
- SOMOZA, L.; DÍAZ-DEL-RÍO, V.; LEÓN, R.; IVANOV, M.; FERNÁNDEZ-PUGA, M.C.; LOBATO, A.; MAESTRO, A.; HERNÁNDEZ-MOLINA, F.J.; GARDNER, J.M.; RODERO, J.; PINHEIRO, L.M.; VÁZQUEZ, J.T.; MEDIALDEA, T.; FERNÁNDEZ-SALAS, L.M. 2003. **Seabed morphology and hydrocarbon seepage in the Gulf of Cádiz mud-volcano area: Acoustic imagery, multibeam and ultra-high resolution seismic data.** Marine Geology 195 (1-4), 153-176, doi: [10.1016/S0025-3227\(02\)00686-2](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(02)00686-2)
- SQUYRES, S.W.; KNOLL, A.H. 2005. **Sedimentary rocks at Meridiani Planum: Origin, diagenesis, and implications for life on Mars.** Earth and Planetary Science Letters 240 (1), 1-10, doi: [10.1016/j.epsl.2005.09.038](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.038)
- SQUYRES, S.W.; ARVIDSON, R.E.; BELL, J.F.III.; BRÜCKNER, J.; CABROL, N.A.; CALVIN, W.M.; CARR, M.H.; CHRISTENSEN, P.R.; CLARK, B.C.; CRUMPLER, L.; DES-MARAIS, D.J.; D'USTON, C.; ECONOMOU, T.; FARMER, J.; FARRAND, W.H.; FOLKNER, W.; GOLOMBEK, M.P.; GOREVAN, S.; GRANT, J.A.; GREELEY, R.; GROTZINGER, J.; HASKIN, L.A.; HERKENHOFF, K.E.; HVIID, S.; JOHNSON, J.; KLINGELHÖFER, G.; KNOLL, A.; LANDIS, G.; LEMMON, M.; LI, R.; MADSEN, M.B.; MALIN, M.C.; MCLENNAN, S.M.; MCSWEEN, H.Y.JR.; MING, D.W.; MOERSCH, J.; MORRIS, R.V.; PARKER, T.J.; RICE, J.W.JR.; RICHTER, L.; RIEDER, R.; SIMS, M.; SMITH, M.; SMITH, P.; SODERBLUM, L.A.; SULLIVAN, R.; WÄNKE, H.; WDOIWIAK, T.J.; WOLFF, M.J.; YEN, A.S. 2004. **The Opportunity rover's Athena science investigation at Meridiani Planum, Mars.** Science 306 (5702), 1698-1703, doi: [10.1126/science.1106171](https://doi.org/10.1126/science.1106171)
- SRIVASTAVA, S.P.; SCHOUTEN, H.; ROEST, W.R.; KLITGORD, K.D.; KOVACS, L.C.; VERHOEF, J.; MACNAB, R. 1990. **Iberian plate kinematics: a jumping plate boundary between Eurasia and Africa.** Nature 344 (6268), 756-759, doi: [10.1038/344756a0](https://doi.org/10.1038/344756a0)
- SRODÓN, J.; EBERL, D.D.; DRITS, V.A. 2000. **Evolution of fundamental-particle size during illitization of smectite and implications for reaction mechanism.** Clays and Clay Minerals 48 (4), 446-458, doi: [10.1346/CCMN.2000.0480405](https://doi.org/10.1346/CCMN.2000.0480405)
- STADNITSKAIA, A.; IVANOV, M.K.; BLINOVA, V.; KREULEN, R.; VAN-WEERING, T.C.E. 2006. **Molecular and carbon isotopic variability of hydrocarbon gases from mud volcanoes in the Gulf of Cadiz, NE Atlantic.** Marine and Petroleum Geology 23 (3), 281-296, doi: [10.1016/j.marpetgeo.2005.11.001](https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2005.11.001)
- STAKES, D.S.; ORANGE, D.; PADUAN, J.B.; SALAMY, K.A.; MAHER, N. 1999. **Cold-seeps and authigenic carbonate formation in Monterey Bay, California.** Marine Geology 159 (1-4), 93-109, doi: [10.1016/S0025-3227\(98\)00200-X](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00200-X)
- STENE, L.P. 1979. **Polyframboidal pyrite in the tills of southwestern Alberta.** Canadian Journal of Earth Science 16, 2053-2057

- SUESS, E.; BOHRMANN, G.; VON-HUENE, R.; LINKE, P.; WALLMANN, K.; LAMMERS, S.; SAHLING, H.; LUTZ, R.A.; ORANGE, D. 1998. **Fluid venting in the eastern Aleutian subduction zone**. *Journal of Geophysical Research* 103 (B2), 2597-2614, doi: [10.1029/97JB02131](https://doi.org/10.1029/97JB02131)
- SUITS, N.S.; WILKIN, R.T. 1998. **Pyrite formation in the water column and sediments of a meromictic lake**. *Geology* 26 (12), 1099-1102, doi: [10.1130/0091-7613\(1998\)026<1099:PFITWC>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<1099:PFITWC>2.3.CO;2)
- SUK, D.; PEACOR, D.R.; VAN-DER-VOO, R. 1990A. **Replacement of pyrite framboids by magnetite in limestone and implications for paleomagnetism**. *Nature* 345, 611-613, doi: [10.1038/345611a0](https://doi.org/10.1038/345611a0)
- SUK, D.; VAN-DER-VOO, R.; PEACOR, D.R. 1990B. **Scanning and transmission electron microscope observations of magnetite and other iron phases in Ordovician carbonates from east Tennessee**. *Journal of Geophysical Research* 95 (B8), 12327-12336
- SUK, D.; VAN-DER-VOO, R.; PEACOR, D.R. 1991. **SEM/STEM observations of magnetite in carbonates of eastern North America: evidence for chemical remagnetization during the Alleghanian orogeny**. *Geophysical Research Letters* 18 (5), 939-942
- SUNDQUIST, E.T. 1985 **Geological perspectives on carbon dioxide and the carbon cycle**. En Sundquist, E.T.; Broecker, W.S. (Eds.). *The Carbon cycle and atmospheric CO₂: natural variations, Archean to present*. American Geophysical Union Geophysical Monograph 32, 5-59
- SWEENEY, R.E.; KAPLAN, I.R. 1973. **Pyrite framboid formation: laboratory synthesis and marine sediments**. *Economic Geology* 68 (5), 618-634
- TAYLOR, K.G.; MACQUAKER, J.H.S. 2000. **Early diagenetic pyrite morphology in a mudstone-dominated succession: the Lower Jurassic Cleveland Ironstone Formation, eastern England**. *Sedimentary Geology* 131 (1), 77-86, doi: [10.1016/S0037-0738\(00\)00002-6](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00002-6)
- TEASDALE, P.R.; APTE, S.C.; FORD, P.W.; BATLEY, G.E.; KOEHNKEN, L. 2003. **Geochemical cycling and speciation of copper in waters and sediments of Macquarie Harbour, western Tasmania**. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 57 (3), 475-487, doi: [10.1016/S0272-7714\(02\)00381-5](https://doi.org/10.1016/S0272-7714(02)00381-5)
- TEICHERT, B.; BOHRMANN, G.; SUESS, E. 2005. **Chemoherms on Hydrate Ridge - Unique microbially-mediated carbonate build-ups growing into the water column**. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 227 (1-3), 67-85, doi: [10.1016/j.palaeo.2005.04.029](https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.04.029)
- TERRINHA, P.A.; RIBEIRO, C.; KULLBERG, J.C.; LOPES, C.; ROCHA, R.; RIBEIRO, A. 2002. **Compressive episodes and faunal isolation during rifting, Southwest Iberia**. *Journal of Geology* 110 (1), 101-113
- TERZI, C.; RICCI-LUCCHI, F.; VAI, G.B.; AHARON, P. 1994. **Petrography and stable isotope aspects of cold-vent activity imprinted on Miocene-age "calcari a Lucina" from the Tuscan and Romagna Apennines, Italy**. *Geo-Marine Letters* 14 (2-3), 177-184, doi: [10.1007/BF01203729](https://doi.org/10.1007/BF01203729)
- THEBERGE, S.M.; LUTHER, G.W.III. 1997. **Determination of the electrochemical properties of a soluble aqueous FeS species present in sulphidic solution**. *Aquatic Geochemistry* 3 (3), 191-211, doi: [10.1023/A:1009648026806](https://doi.org/10.1023/A:1009648026806)
- THIEL, V.; PECKMANN, J.; SEIFERT, R.; WEHRUNG, P.; REITNER, J.; MICHAELIS, W. 1999. **Highly isotopically depleted isoprenoids: molecular markers for ancient methane venting**. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (23-24), 3959-3966, doi: [10.1016/S0016-7037\(99\)00177-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00177-5)
- TIVEY, M.K. 1995. **The influence of hydrothermal fluid composition and advection rates on black smoker chimney mineralogy: Insights from modeling transport and reaction**. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (10), 1933-1949, doi: [10.1016/0016-7037\(95\)00118-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00118-2)
- TIVEY, M.K.; DELANEY, J.R. 1986. **Growth of large sulphide structures on the endeavour segment of the Juan de Fuca ridge**. *Earth and Planetary Science Letters* 77 (3-4), 303-317, doi: [10.1016/0012-821X\(86\)90142-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90142-1)
- TIVEY, M.K.; HUMPHRIS, S.E.; THOMPSON, G.; HANNINGTON, M.D.; RONA, P.A. 1995. **Deducing patterns of fluid flow and mixing within the TAG active hydrothermal mound using mineralogical and geochemical data**. *Journal of Geophysical Research* 100 (B7), 12527-12556, doi: [10.1029/95JB00610](https://doi.org/10.1029/95JB00610)

- TORELLI, L.; SARTORI, R.; ZITELLINI, N. 1997. **The giant chaotic body in the Atlantic Ocean off Gibraltar: new results from a deep seismic reflection survey.** Marine and Petroleum Geology 14 (2), 125-138, doi: [10.1016/S0264-8172\(96\)00060-8](https://doi.org/10.1016/S0264-8172(96)00060-8)
- TREUDE, T.; BOETIUS, A.; KNITTEL, K.; WALLMANN, K.; JØRGENSEN, B.B. 2003. **Anaerobic oxidation of methane above gas hydrates at Hydrate Ridge, NE Pacific Ocean.** Marine Ecology-Progress Series 264, 1-14
- TREUDE, T.; NIGGEMANN, J.; KALLMEYER, J.; WINTERSTELLER, P.; SCHUBERT, C.J.; BOETIUS, A.; JØRGENSEN, B.B. 2005. **Anaerobic oxidation of methane and sulphate reduction along the Chilean continental margin.** Geochimica et Cosmochimica Acta 69 (11), 2767-2779, doi: [10.1016/j.gca.2005.01.002](https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.002)
- TUNNICLIFFE, V. 1991. **The biology of hydrothermal vents: ecology and evolution.** Oceanography and Marine Biology Annual Reviews 29, 319-407
- TUNNICLIFFE, V.; MCARTHUR, A.G.; MCHUGH, D. 1998. **A biogeographical perspective of the deepsea hydrothermal vent fauna.** Advances in Marine Biology 34: 353-442
- VALENTINE, D.L. 2002. **Biogeochemistry and microbial ecology of methane oxidation in anoxic environments: a review.** Antonie van Leeuwenhoek 81 (1-4), 271-282, doi: [10.1023/A:1020587206351](https://doi.org/10.1023/A:1020587206351)
- VALENTINE, D.L.; REEBURGH, W.S. 2000. **New perspectives on anaerobic methane oxidation.** Environmental Microbiology 2 (5), 477-484, doi: [10.1046/j.1462-2920.2000.00135.x](https://doi.org/10.1046/j.1462-2920.2000.00135.x)
- VALLENTYNE, J.R. 1962. **Concerning Love, microfossils and pyrite spherules.** Transactions of the New York Academy of Sciences 25, 177-189
- VALLENTYNE, J.R. 1963. **Isolation of pyrite spherules from recent sediments.** Limnology and Oceanography 8 (1), 16-30
- VAN-DOVER, C. 2000. **The Ecology of Deep-sea Hydrothermal Vents.** Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 424
- VAN-DOVER, C.; AHARON, P.; BERNHARD, J.M.; CAYLOR, E.; DOERRIES, M.; FLICKINGER, W.; GILHOOLY, W.; GOFFREDI, S.K.; KNICK, K.; MACKO, S.A.; RAPOPORT, S.; RAULFS, E.C.; RUPPEL, C.; SALERNO, J.; SEITZ, R.D.; SEN-GUPTA, B.K.; SHANK, T.; TURNIPSEED, M.; VRIJENHOEK, R.C. 2003. **Blake Ridge methane seep: characterization of a soft-sediment, chemosynthetically based ecosystem.** Deep-Sea Research I: Oceanographic Research Papers 50 (2), 281-300, doi: [10.1016/S0967-0637\(02\)00162-0](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(02)00162-0)
- VAN-WEERING, T.C.E.; DE-HAAS, H.; DE-STIGTER, H.C.; LYKKE-ANDERSEN, H.; KOUVAEV, I. 2003. **Structure and development of giant carbonate mounds at the SW and SE Rockall Trough Margins, NE Atlantic Ocean.** Marine Geology 198 (1-2), 67-81, doi: [10.1016/S0025-3227\(03\)00095-1](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(03)00095-1)
- VASCONCELOS, C.; MCKENZIE, J.A. 1997 **Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil).** Journal of Sedimentary Research 67 (3), 378-390
- VASCONCELOS, C.; MCKENZIE, J.A.; BERNASCONI, S.; GRUJIC, D.; TIENS, A.J. 1995. **Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures.** Nature 377 (6546), 220-222, doi: [10.1038/377220a0](https://doi.org/10.1038/377220a0)
- VAVELIDIS, M. 1995. **Framboidal pyrite from the Kuroko-type barite mineralization of the Katsimouti area, Milos Island, Greece.** Chemie der Erde 55 (4), 281-294
- VÁZQUEZ, J.T.; VEGAS, R. 2000. **Acomodación de la convergencia entre África y la Península Ibérica, Golfo de Cádiz y Mar de Alborán, a partir del análisis de terremotos.** Geogaceta 27, 171-174
- VÁZQUEZ, J.T.; MEDIALDEA, T.; HERNÁNDEZ-MOLINA, F.J.; SOMOZA, L.; DÍAZ-DEL-RÍO, V.; VEGAS, R.; LEÓN, R.; BÁRCENAS, P.; MAESTRO, A.; FERNÁNDEZ-PUGA, M.C. 2004. **Morfología y tectónica del talud inferior del Golfo de Cádiz.** Geotemas 6 (5): 211-214
- VELASCO, F.; SÁNCHEZ-ESPAÑA, F.J.; BOYCE, A.; FALICK, A.; SÁEZ, R.; ALMODÓVAR, G.R. 1998. **A new sulphur isotopic study of some Iberian Pyrite Belt deposits: evidence of a textural control**

- on the sulphur isotope composition.** *Mineralium Deposita* 34 (1), 4-18, doi: [10.1007/s001260050182](https://doi.org/10.1007/s001260050182)
- VINE, J.D.; TOURTELOT, E.B. 1970. **Geochemistry of black shale deposits; a summary report.** *Economic Geology* 65 (3), 253-272
- VON-DER-BORCH, C.C.; JONES, J.B. 1976. **Spherular modern dolomite from the Coorong area, South Australia.** *Sedimentology* 23 (4), 587-591, doi: [10.1111/j.1365-3091.1976.tb00070.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1976.tb00070.x)
- VON-RAD, U.; ROSCH, H.; BERNER, U.; GEYH, M.; MARCHIG, V.; SCHULTZ, H. 1996 **Authigenic carbonates derived from oxidized methane vented from the Makran accretionary prism off Pakistan.** *Marine Geology* 136 (1-2), 55-77, doi: [10.1016/S0025-3227\(96\)00017-5](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(96)00017-5)
- WAGNER, C. 1961. **Theorie der Alterung von Neiderschlägen durch Umlösen (Ostwald Reifung).** *Zeitschrift fuer Elektrochemie* 65, 581-591
- WALTER, L.M. 1986. **Relative efficient of carbonate dissolution and precipitation during diagenesis: A progress report on the role of solution chemistry.** *Journal of Sedimentary Petrology* 56 (1), 1-11
- WANG, Q.; MORSE, J.W. 1995. **Laboratory simulation of pyrite formation in anoxic sediments.** En Vairavamurthy, M.A.; Schoonen, M.A.A. (Eds.) *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulphur.* American Chemical Society Symposium Series, Washington D.C., 612, 206-223
- WANG, Q.; MORSE, J.W. 1996. **Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments: I. Pathway and morphology.** *Marine Chemistry* 52 (2), 99-121, doi: [10.1016/0304-4203\(95\)00082-8](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00082-8)
- WARTHMAN, R.; VAN-LITH, Y.; VASCONCELOS, C.; MCKENZIE, J.A.; KARPOFF, A.M. 2000. **Bacterially induced dolomite precipitation in anoxic culture experiments.** *Geology* 28 (12), 1091-1094, doi: [10.1130/0091-7613\(2000\)28<1091:BIDPIA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2000)28<1091:BIDPIA>2.0.CO;2)
- WATSON, J.H.P.; ELLWOOD, D.C. 1994. **Biomagnetic separation and extraction process for heavy-metals from solution.** *Minerals Engineering* 7 (8), 1017-1028, doi: [10.1016/0892-6875\(94\)90030-2](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)90030-2)
- WATSON, J.H.P.; ELLWOOD, D.C. 2001. **Removal of heavy metals and organic compounds from anaerobic sediments.** Sixth International in Situ and on Site Bioremediation Symposium; San Diego, CA; USA; 4-7 June 2001, 61-69
- WATSON, J.H.P.; ELLWOOD, D.C.; QIXI-DENG, MIKHALOVSKY, S.; HAYTER, C.E.; EVANS, J. 1995. **Heavy metal adsorption on bacterially produced FeS.** *Minerals Engineering* 8 (10), 1097-1108, doi: [10.1016/0892-6875\(95\)00075-2](https://doi.org/10.1016/0892-6875(95)00075-2)
- WATSON, J.H.P.; CRESSEY, B.A.; ROBERTS, A.P.; ELLWOOD, D.C.; CHARNOCK, J.M.; SOPER, A.K. 2000. **Structural and magnetic studies on heavy-metal-adsorbing iron sulphide nanoparticles produced by sulphate-reducing bacteria.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 214 (1-2), 13-30, doi: [10.1016/S0304-8853\(00\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00025-1)
- WATSON, J.H.P.; CROUDACE, I.W.; WARWICK, P.E.; JAMES, P.A.B.; CHARNOCK, J.M.; ELLWOOD, D.C. 2001. **Adsorption of radioactive metals by strongly magnetic iron sulphide nanoparticles produced by sulphate-reducing bacteria.** *Separation Science and Technology* 36 (12), 2571-2607, doi: [10.1081/SS-100107214](https://doi.org/10.1081/SS-100107214)
- WEBER, P.A.; STEWART, W.A.; SKINNER, W.M.; WEISENER, C.G.; THOMAS, J.E.; SMART, R.St.C. 2004. **Geochemical effects of oxidation products and framboidal pyrite oxidation in acid mine drainage prediction techniques.** *Applied Geochemistry* 19 (12), 1953-1974, doi: [10.1016/j.apgeochem.2004.05.002](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.05.002)
- WEBER, P.A.; SKINNER, W.M.; HUGHES, J.B.; LINDSAY, P.; MOORE, T.A. 2006. **Source of Ni in coal mine acid rock drainage, West Coast, New Zealand.** *International Journal of Coal Geology* 67 (4), 214-220, doi: [10.1016/j.coal.2006.01.003](https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.01.003)
- WERNE, J.P.; SAGEMAN, B.B.; LYONS, T.W.; HOLLANDER, D.J. 2002. **An integrated assessment of a "type euxinic" deposit: evidence for multiple controls on black shales deposition in the middle Devonian Oatka Creek Formation.** *American Journal of Science* 302 (2), 110-143
- WERNE, J.P.; HAESE, R.R.; ZITTER, T.; ALOISI, G.; BOULOUBASSI, I.; HEIJIS, S.; FIALA-MÉDIONI, A.; RICKARD, D.; PANCOST, R.D.; SINNINGHE-DAMSTÉ, J.S.; DE-LANGE, G.; FORNEY, L.J.;

- GOTTSCHAL, J.C.; FOUCHER, J.P.; MASCLE, J.; WOODSIDE, J.; THE MEDINAUT AND MEDINETH SHIPBOARD SCIENTIFIC PARTIES 2004. **Life at cold seeps: a synthesis of biogeochemical and ecological data from Kazan mud volcano, eastern Mediterranean Sea.** *Chemical Geology* 205 (3-4), 367-390, doi: [10.1016/j.chemgeo.2003.12.031](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.031)
- WHITICAR, M.J. 1999. **Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane.** *Chemical Geology* 161 (1-3), 291-314, doi: [10.1016/S0009-2541\(99\)00092-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00092-3)
- WHITICAR, M.J.; FABER, E.; SCHOELL, M. 1986. **Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation-Isotope evidence.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50 (5), 693-709, doi: [10.1016/0016-7037\(86\)90346-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90346-7)
- WIEDICKE, M.; SAHLING, H.; DELISLE, G.; FABER, E.; NEBEN, S.; BEIERSDORF, H.; MARCHIG, V.; WEISS, W.; VON-MIRBACH, N.; AFIAT, A. 2002. **Characteristics of an active vent in the fore-arc basin of the Sunda Arc, Indonesia.** *Chemical Geology* 184 (1-2), 291-314, doi: [10.1016/S0025-3227\(01\)00278-X](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(01)00278-X)
- WIESE, R.G.; FYFE, W.S. 1986. **Occurrences of iron sulphides in Ohio coals.** *International Journal of Coal Geology* 6 (3), 251-276, doi: [10.1016/0166-5162\(86\)90004-2](https://doi.org/10.1016/0166-5162(86)90004-2)
- WIGNALL, P.B.; NEWTON, R. 1998. **Pyrite framboid diameter as a measure of oxygen deficiency in ancient mudrocks.** *American Journal of Science* 298, 537-552
- WIGNALL, P.B.; NEWTON, R.; BROOKFIELD, M.E. 2005. **Pyrite framboid evidence for oxygen-poor deposition during the Permian-Triassic crisis in Kashmir.** *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 216 (3-4), 183-188, doi: [10.1016/j.palaeo.2004.10.009](https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2004.10.009)
- WIJSMAN, J.W.M.; MIDDELBURG, J.J.; HEIP, C.H.R. 2001. **Reactive iron in Black Sea sediments: implications for iron cycling.** *Marine Geology* 172 (3-4), 167-180, doi: [10.1016/S0025-3227\(00\)00122-5](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(00)00122-5)
- WILKIN, R.T.; BARNES, H.L. 1996. **Pyrite formation by reactions of iron monosulphides with dissolved inorganic and organic sulphur species.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (21), 4167-4179, doi: [10.1016/S0016-7037\(97\)81466-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)81466-4)
- WILKIN, R.T.; BARNES, H.L. 1997. **Formation processes of framboidal pyrite.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (2), 323-339, doi: [10.1016/S0016-7037\(96\)00320-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00320-1)
- WILKIN, R.T.; FORD, R.G. 2006. **Arsenic solid-phase partitioning in reducing sediments of a contaminated wetland.** *Chemical Geology* 228 (1-3), 156-174, doi: [10.1016/j.chemgeo.2005.11.022](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.11.022)
- WILKIN, R.T.; BARNES, H.L.; BRANTLEY, S.L. 1996. **The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (20), 3897-3912, doi: [10.1016/0016-7037\(96\)00209-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00209-8)
- WILKIN, R.T.; ARTHUR, M.A.; DEAN, W.E. 1997. **History of water-column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions.** *Earth and Planetary Science Letters* 148 (3-4), 517-525, doi: [10.1016/S0012-821X\(97\)00053-8](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00053-8)
- WILKIN, R.T.; WALLSCHLÄGER, D.; FORD, R.G. 2003. **Speciation of arsenic in sulphidic waters.** *Geochemical Transactions* 4 (1), 1-7, doi: [10.1039/b211188h](https://doi.org/10.1039/b211188h)
- WOLTERS, M.; VAN-DER-GAAS, S.J.; RICKARD, D. 2003. **The structure of disordered mackinawite.** *American Mineralogist* 88 (11-12), 2007-2015
- WOLTERS, M.; CHARLET, L.; VAN-DER-LINDE, P.R.; RICKARD, D.; VAN-DER-WEIJDEN, C.H. 2005. **Surface chemistry of disordered mackinawite (FeS).** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (14), 3469-3481, doi: [10.1016/j.gca.2005.01.027](https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.027)
- WRIGHT, D.T. 1999. **The role of sulphate-reducing bacteria and cyanobacteria in dolomite formation in distal ephemeral lakes of the Coorong region South Australia.** *Sedimentary Geology* 126 (1-4), 147-157, doi: [10.1016/S0037-0738\(99\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(99)00037-8)
- WUEBBLES, D.J.; HAYHOE, K. 2002. **Atmospheric methane and global change.** *Earth-Science Reviews* 57 (3-4), 177-210, doi: [10.1016/S0012-8252\(01\)00062-9](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00062-9)

- YAMAMOTO, S.; ALCAUSKAS, J.B.; CROZIER, T.E. 1976 **Solubility of methane in distilled water and seawater**. Journal of Chemical and Engineering Data 21 (1), 78-80, doi: [10.1021/jc60068a029](https://doi.org/10.1021/jc60068a029)
- YOUNGSON, J.H. 1995. **Sulphur mobility and sulphur-mineral precipitation during early Miocene-Recent uplift and sedimentation in Central Otago, New Zealand**. New Zealand Journal of Geology and Geophysics 38, 407-417
- ZIELINSKI, R.A.; FOSTER, A.L.; MEEKER, G.P.; BROWNFIELD, I.K. 2007. **Mode of occurrence of arsenic in feed coal and its derivative fly ash, Black Warrior Basin, Alabama**. Fuel 86 (4), 560-572, doi: [10.1016/j.fuel.2006.07.033](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.07.033)
- ZIERENBERG, R.A.; SHANKS, W.C.III.; BISCHOFF, J.L. 1984. **Massive sulphide deposits at 21°N, East Pacific Rise: Chemical composition, stable isotopes, and phase equilibria**. Geological Society of America Bulletin 95 (8), 922-929, doi: [10.1130/0016-7606\(1984\)95<922:MSDANE>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1984)95<922:MSDANE>2.0.CO;2)
- ZOLENSKY, M.E.; THOMAS, K.L. 1995. **Iron and iron-nickel sulphides in chondritic interplanetary dust particles**. Geochimica et Cosmochimica Acta 59 (22), 4707-4712, doi: [10.1016/0016-7037\(95\)00329-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00329-0)
- ZOLENSKY, M.E.; WEISBERG, M.K.; BUCHANAN, P.C.; MITTFELDELT, D.W. 1996. **Mineralogy of carbonaceous chondrite clasts in HED achondrites and the Moon**. Meteoritics and Planetary Science 31, 518-537
- ZOLENSKY, M.E.; NAKAMURA, K.; GOUNELLE, M.; MIKOUCHI, T.; KASAMA, T.; TACKIKAWA, O.; TONUI, E. 2002. **Mineralogy of Tagish Lake: An ungrouped type 2 carbonaceous chondrite**. Meteoritics and Planetary Science 37 (5), 737-761

Índice de tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla I.1. Distribución por océanos y referencias de lugares con emisiones frías de metano que están reflejados en la figura I.1 . | 12 |
| Tabla I.2. Balance global de la producción y consumo de metano en teragramos (10^{12} gramos) o millones de toneladas \times año ⁻¹ (datos de Reeburgh 1996). | 24 |
| Tabla IV.1. Resumen de recogida de chimeneas durante las campañas Anastasya 2000 y 2001 | 92 |
| Tabla IV.2. Condiciones de medida del equipo de difracción de rayos X. | 100 |
| Tabla V.1. Los cuatro grupos de chimeneas y principales datos. | 105 |
| Tabla V.2. Resumen de resultados DRX con la mineralogía de las chimeneas ordenadas por grupos | 113 |
| Tabla V.3. Promedios de la concentración (% en peso) de elementos mayores (framboides y cristales euhedrales de oxihidróxidos). | 130 |
| Tabla V.4. Promedios de la concentración (partes por millón) de elementos traza (framboides y cristales euhedrales de oxihidróxidos). | 130 |
| Tabla V.5. Principales estadísticos para tamaños (diámetro) de framboides. El tamaño de la muestra es de 2512 framboides. | 134 |
| Tabla V.6. Principales estadísticos para tamaños (eje máximo) de cristales euhedrales. El tamaño de la muestra es de 2363 cristales. | 134 |
| Tabla V.7. Resumen de las formas de las DTCs y los mecanismo de crecimiento simulados para cada uno de los tipos de población. | 139 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura I.1. Distribución de las emisiones modernas de metano (blanco) con selección de los lugares donde además existen carbonatos autigénicos (azules) y chimeneas (rojo). Datos de Van-Dover (2000) , Campbell et al. (2002) , Merinero 2005 y de otras referencias bibliográficas detalladas en la tabla I.1 | 14 |
| Figura I.2. A la izquierda se representa un hidrato de gas con estructura tipo I, en la cual las moléculas de agua (esferas pequeñas) forman poliedros que contienen moléculas de gas (esferas grandes). A la derecha se han representado los tipos de estructuras junto con los tipos y número de poliedros de cada una. Los números encerrados en círculos representan el número de poliedros necesarios para formar la estructura de hidratos de gas (las figuras no están a escala). Extraído de Bohrmann y Torres (2006) | 17 |
| Figura I.3. Diagrama $\delta^{13}\text{C}$ - δD para fuentes del metano (modificado de Whiticar 1999). | 20 |
| Figura I.4. A la izquierda se representan los perfiles de metano y sulfato en sedimentos marinos anóxicos (Martens y Berner 1974). A la derecha, consorcio microbiano de arqueas que oxidan al metano (grupo ANME II, teñidas de rojo, cuyo nombre procede de las siglas <i>anaerobic methane</i>) y bacterias sulfato reductoras (Seep SRB 1, teñidas de verde, nombre de la asociación de bacterias <i>Desulfosarcina/Desulfococcus</i>) a partir de Boetius et al. 2000 | 23 |
| Figura I.5. Fuentes de metano (datos de Judd et al. 2002) en teragramos (10^{12} gramos) o millones de toneladas \times año ⁻¹ y agrupadas por el origen (antropogénico, natural o fósil). | 25 |
| Figura II.1. Morfologías relacionadas con pirita framboidal. A. Framboides irregulares (Jiang et al. 2001). B. Cluster de framboides (Taylor y Macquaker 2000) con escala = 10 μm . C. Framboides velados (Passier et al. 1999). D. Cristales euhedrales junto a framboides (Passier et al. 1999). E. Aureolas de oxidación alrededor de framboide de pirita (Weber et al. 2004). F. Framboide disuelto con crecimiento de pirita masiva en los intersticios (Weber et al. 2004). | 41 |
| Figura II.2. Organigrama construido a partir de las principales vías de formación sedimentaria de sulfuros de hierro, basado en Berner (1984) y Rickard y Morse (2005) , modificado de Pósfai y Dunin-Borkowski (2006) . Círculos verdes = especies disueltas; | |

| | |
|--|----|
| rectángulos azules = especies sólidas; texto rojo en cursiva = procesos que implican actividad bacteriana; línea discontinua = procesos probables. | 46 |
| Figura II.3. Las tres formas básicas de las distribuciones de tamaños cristalinos: Asintótica, Lognormal y Maduración de <i>Ostwald</i> | 64 |
| Figura II.4. A la izquierda, trayectorias teóricas en el espacio $\alpha = \beta^2$ (media y varianza de los logaritmos del tamaño de los cristales respectivamente) del programa GALOPER: 1 y 2 crecimiento en sistemas abiertos controlado por superficie (asintótica); 3 nucleación y crecimiento continuos; 4 crecimiento en sistemas abiertos controlado por aportes; 5 maduración de <i>Ostwald</i> (Eberl et al. 1998). A la derecha, evolución teórica desde una morfología lognormal a maduración de <i>Ostwald</i> por crecimiento en sistema cerrado..... | 67 |
| Figura II.5. Esquema de clasificación geoquímica para ambientes sedimentarios, con perfiles de concentración idealizados para especies disueltas en poros de agua con respecto a la profundidad (sin escala), y los minerales autigénicos que contienen hierro que deberían formarse en las respectivas zonas, incluyendo comparación de tamaños de framboides. Modificado de Roberts y Weaber (2005). | 68 |
| Figura III.1. Mapa geológico simplificado donde se observa la distribución de volcanes de fango y carbonatos autigénicos (chimeneas y costras) en relación con los principales rasgos geológicos y geográficos del Golfo de Cádiz reseñados en el texto. El rectángulo indica la zona de recogida de chimeneas que se amplía en la figura III.2. Modificado de Medialdea et al. (2004), y completado con datos de León et al. (2006); Niemann et al. (2006) y Hensen et al. (2007). | 79 |
| Figura III.2. Fotografías del fondo marino del Golfo de Cádiz donde se aprecia la gran cantidad de chimeneas, algunas de ellas en posición vertical (detalles en las fotografías inferiores). | 88 |
| Figura III.3. Batimetría multihaz detallada de los montículos Cornide, Coruña y la alineación de montículos Fila de Hormigas, donde se puede observar la localización de las dragas efectuadas durante la Campaña Anastasya 2001 a bordo del B/O Cornide de Saavedra, donde se recogieron multitud de chimeneas carbonatadas (Díaz-del-Río et al. 2003; Merinero 2005, Merinero et al. 2006c, 2008a). | 89 |
| Figura IV.1. Fotografías de la draga de arrastre en su recogida por la popa del buque y su vaciado en la cubierta..... | 93 |

| | |
|---|-----|
| Figura IV.2. Fotografía del proceso de clasificación y etiquetado de muestras en el Centro Oceanográfico de Málaga. | 94 |
| Figura V.1. Chimeneas cilíndricas (17 y 3) con el borde apical cónico. | 106 |
| Figura V.2. Selección de chimeneas del grupo II donde se aprecia el doble conducto. | 106 |
| Figura V.3. Detalles de chimeneas de los grupos III y IV donde se aprecia el enrollamiento a modo de pergamino. | 107 |
| Figura V.4. Gráfico de tallos y hojas donde se representa la longitud de las chimeneas por grupos. Tamaño de la muestra: 75. | 108 |
| Figura V.5. Arriba, detalle de la chimenea 93 (grupo I) y chimenea 11 (grupo IV) donde se aprecian las principales características superficiales como la vesiculación, colonización y fracturación. Abajo, desarrollo de fracturas radiales en la parte basal de la chimenea 3 (grupo III) con continuidad en el interior apreciable al realizar el corte transversal. | 109 |
| Figura V.6. Fotografías realizadas con microscopio electrónico de barrido. A la izquierda, textura general de las paredes con presencia de granos de cuarzo (Qz) y foraminíferos (Foram) bien conservados, y relleno de la porosidad primaria con oxihidróxidos con morfología framboidal (Framb). A la derecha, textura general de relleno de conductos con tamaños y porcentajes de clastos menores y separación nítida con la textura de las paredes. | 111 |
| Figura V.7. Principales microfábricas de carbonatos observadas. (A y B) Fábrica con peloides y grumos de carbonatos (<i>clotted</i>); (C y D) Fábrica con nódulos esféricos de carbonato microcristalino con zonación en el contenido en hierro y con framboides de pequeño tamaño (<2 μm) alrededor. Imágenes realizadas con microscopio óptico de luz transmitida y escala = 100 μm | 111 |
| Figura V.8. Diagrama triangular donde se han representado los porcentajes de los principales componentes de todas las muestras de chimeneas estudiadas. | 112 |
| Figura V.9. Diagramas triangulares con comparación entre composición geoquímica y mineralogía (izquierda) y componentes de las chimeneas (derecha). A la izquierda, Ca, Mg, Fe+Mn con diferenciación por grupos y mineralogía principal de las chimeneas. A la derecha Ca+Mg, Si+Al, Fe por grupos de chimeneas. | 114 |

| | |
|--|-----|
| Figura V.10. Correlaciones de Ca con Fe, Mg, P, Na (negativas) y con Sr y Ba (positivas). Los correspondientes valores de R^2 están representados en cada gráfica. | 115 |
| Figura V.11. Correlaciones de Si con Al, K, Ti, Cr y Zr (positivas) y con Mg (negativa). Los correspondientes valores de R^2 están representados en cada gráfica. | 116 |
| Figura V.12. Correlaciones de Si con tierras raras Y, La, Ce y Nd (positivas). Los correspondientes valores de R^2 están representados en cada gráfica. | 117 |
| Figura V.13. Correlaciones positivas de Fe con Mn, As, V, Ni, Zn, Co y Pb. Los correspondientes valores de R^2 están representados en cada gráfica. | 117 |
| Figura V.14. Diagrama logarítmico donde se representa la composición geoquímica de tierras raras por grupos de chimeneas..... | 118 |
| Figura V.15. Gráfico $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ para muestras de los grupos II, III y IV y comparación con otras chimeneas del Golfo de Cádiz cuyos datos se han extraído de Díaz-del-Río et al. (2003) | 120 |
| Figura V.16. Morfologías framboidales (microscopio electrónico de barrido). A. Framboides irregulares. B. Framboides con desarrollo de caras y orden interno. C. Framboides esféricos. D. Framboides esféricos con pátina de carbonato microcristalino alrededor. E. Framboides diseminados. F. Framboides con disolución de microcristales y textura masiva..... | 123 |
| Figura V.17. Morfologías multi y poliframboidales (microscopio electrónico de barrido). A y B. Racimos de framboides esféricos. C y D Agrupaciones multiframboidales con presencia de cristales euhedrales y de framboides irregulares y esféricos. E. Agrupación con framboides esféricos y cristales euhedrales de menor tamaño en huecos entre framboides. F. Desarrollo de caras en racimo de framboides y diferenciación entre núcleo esférico y bordes facetados. | 124 |
| Figura V.18. Morfologías framboidales y euhedrales en el interior de conchas de foraminíferos y ostrácodos (microscopio electrónico de barrido). A y B. Framboides esféricos. C. Framboides esféricos en conchas de ostrácodos. D y E. Cristales euhedrales con inclusiones paralelas a las caras. F. Framboides con disolución de microcristales y textura masiva. | 125 |
| Figura V.19. Morfologías de oxidación y corrosión de framboides y carbonatos (microscopio electrónico de barrido). A. Disolución de microcristales y formación de | |

| | |
|--|-----|
| aureolas prismáticas alrededor de los framboides. B y C. Disolución de microcristales y formación de texturas masivas en los intersticios. D. Framboides con aureolas. E y F. Corrosión de framboides y carbonatos. | 126 |
| Figura V.20. Otras morfologías de oxihidróxidos de hierro (microscopio electrónico de barrido). A. Cristales euhedrales entre láminas de filosilicatos. B. Agrupaciones de cristales euhedrales. C. Textura masiva con diferenciación de antiguos framboides esféricos. D. Morfologías aciculares. E. Texturas masivas alrededor de vesículas. F. Textura masiva rodeando hueco relleno con carbonato microcristalino. | 127 |
| Figura V.21. Diagrama Fe-S donde se han representado todos los análisis geoquímicos puntuales de sulfuros de hierro (chimeneas del grupo II) comparándolos con relaciones S:Fe (2:1 pirita, 4:3 greigita). | 129 |
| Figura V.22. Diagrama Fe-O donde se han representado los valores obtenidos para algunos análisis geoquímicos puntuales de oxihidróxidos por grupos de chimeneas comparándolos con relaciones Fe:O (1:2 Goethita; 2:3 Hematites). | 129 |
| Figura V.23. Comparativa de los promedios de concentración de los principales elementos químicos en muestras de chimeneas del grupo II: entre morfologías (euhedral-framboidal) para sulfuros de hierro a la izquierda, y entre mineralogías (sulfuros-oxihidróxidos) para framboides a la derecha. | 131 |
| Figura V.24. En la parte superior, mapas de distribución, realizados mediante microsonda electrónica, para Fe, S, Mo, Mg, As, P y Pb (de izquierda a derecha y de arriba abajo) para los cristales euhedrales que se encuentran en el interior de la concha de un foraminífero (imagen inferior tomada mediante microscopio electrónico de barrido) y donde coinciden oxihidróxidos y sulfuros en una muestra de la chimenea 26 (grupo II). | 131 |
| Figura V.25. Gráfica comparativa de promedios de concentraciones para cristales euhedrales y framboides en oxihidróxidos de muestras de chimeneas del grupo IV... | 132 |
| Figura V.26. Mapas de distribución, realizados mediante microsonda electrónica, para Al, Fe, P, Si, Mg, As y Mn (de izquierda a derecha y de arriba abajo) para una agrupación multiframeboidal (figura V.17 C) donde coexisten framboides y cristales euhedrales. | 133 |

| | |
|---|-----|
| Figura V.27. Comparativa geoquímica entre framboides con textura interna de microcristales y morfologías framboidales con disolución de microcristales y textura masiva en el interior. | 133 |
| Figura V.28. Diagramas de cajas donde se comparan los tamaños de framboides y cristales euhedrales entre los grupos de chimeneas. No existen datos para cristales euhedrales en muestras del grupo I. | 134 |
| Figura V.29. Imágenes tomadas mediante microscopio electrónico de barrido de los cinco tipo de poblaciones de framboides y cristales euhedrales: A. Cristales euhedrales de sulfuros en conchas de foraminíferos. B. Cristales euhedrales de oxihidróxidos en conchas de foraminíferos. C. Framboides en conchas de foraminíferos. D. Framboides en porosidad interclastos. E. Cristales euhedrales en porosidad interclastos. | 136 |
| Figura V.30. Formas más representativas de las DTCs de cada tipo de población de cristales y framboides. Tipo 2 y 5 son lognormales puras (se adaptan perfectamente a la distribución lognormal teórica), tipo 4 <i>Ostwald Ripening</i> , tipo 1 y 3 formas intermedias lognormales con tendencia negativa hacia <i>Ostwald Ripening</i> | 137 |
| Figura V.31. Variación de β^2 con respecto a α (nanómetros) con trayectorias teóricas que se han incluido en la simulación del programa GALOPER. | 138 |
| Figura VI.1. Gráficos comparativos, con escala logarítmica, de los enriquecimientos relativos de sulfuros (grupo II) y oxihidróxidos (grupo III) con respecto a valores de geoquímica de roca total de las chimeneas. | 151 |
| Figura VI.2. Media y desviación estándar de poblaciones de framboides y cristales euhedrales por grupos de chimeneas comparando las regiones de formación de pirita bajo columnas de agua euxínicas y óxicas-dióxicas. El límite entre regiones (línea discontinua) es el propuesto por Wilkin et al. 1996 | 154 |

Acrónimos

A continuación se han incluido todos los acrónimos utilizados en la tesis.

ANME II. Se refiere a un grupo de bacterias que realizan la oxidación anaeróbica del metano. Es acrónimo de *anaerobic methane*.

AOM. Oxidación anaeróbica del metano. Es acrónimo de *Anaerobic Oxidation of Methane*.

AVS. Acrónimo de *Acid Volatile Sulphide*, se utiliza para referirse a los materiales que producen sulfuro de hidrógeno en ambientes sedimentarios.

B/O. Acrónimo de Buque Oceanográfico. Por ejemplo, el buque oceanográfico Cornide de Saavedra.

BIO. Acrónimo de Buque de Investigación Oceanográfica. A diferencia del anterior dispone de equipamiento de investigación científica. Por ejemplo, el Hespérides.

BSR. Acrónimo de *Bottom Simulating Reflector*. Se refiere al eco doble que reproduce la morfología del lecho marino cuando existen hidratos de gas en capas inferiores.

DRX. Técnica mineralógica de Difracción de Rayos X.

DTC. Distribución de Tamaños Cristalinos o gráficos de frecuencias frente a tamaños. Refleja la distribución de tamaños de una población de cristales.

DTMP. Acrónimo de *Degree of Trace Metal Piritization*. El grado de piritización de metales traza se utiliza para medir la incorporación de metales a la estructura de la pirita.

EPMA. Microsonda utilizada en la investigación. Acrónimo de *Electron Probe Micro Analyzer*.

EPR. Dorsal del Pacífico este, es acrónimo de *East Pacific Rise*.

FRX. Técnica geoquímica de Fluorescencia de Rayos X.

GALOPER. Programa realizado con macros de Excel utilizado para simular nucleaciones y crecimientos cristalinos. Acrónimo de *Growth According to the Law of Proportionate Effect and by Ripening*.

- HPLC.** Técnica utilizada para la detección de aminoácidos en las chimeneas. Acrónimo de *High-Pressure Liquid Chromatography*.
- ICDD.** Acrónimo de *International Centre of Diffraction Data*. Se ha utilizado la base de datos ICDD para identificar las especies minerales en los análisis de Difracción de Rayos X.
- ICP-MS.** Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, esta técnica se utilizó para calcular la composición geoquímica de las chimeneas en elementos del grupo de las tierras raras (ver acrónimo REE). Acrónimo de *Inducted Coupled Plasma Mass Spectrometry*.
- KIE.** Efecto isotópico cinético que se produce durante la metanogénesis con empobrecimiento en ^{13}C del metano con respecto al precursor residual. Acrónimo de *Kinetic Isotope Effect*.
- LEP.** Ley de Efectos Proporcionales, según la cual la velocidad de crecimiento cristalino es dependiente del tamaño. Esta ley es la que se simula mediante el programa GALOPER.
- LSW.** Acrónimo de los autores de la teoría de Lifshitz, Slyozov y Wagner que asegura durante el crecimiento de cristales en sistema cerrado se produce una DTC con morfología cóncava negativa.
- MCB.** Mineralización Controlada Biológicamente. Se refiere a la síntesis de minerales por parte de los organismos para una función particular (sostén, protección, etc.).
- MIB.** Mineralización Inducida Biológicamente. Se refiere a la síntesis de minerales por parte de los organismos como parte de su metabolismo o por su mera presencia en el medio.
- NIST.** Librería de referencia utilizaba para identificar los compuestos orgánicos mediante SPME-GC/MS. Acrónimo de *National Institute of Standards and Technology*.
- PAH.** Acrónimo de *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Los hidrocarburos policíclicos aromáticos son derivados poliméricos del benceno y son contaminantes nocivos para la salud humana.
- PCB.** Los policlorobifenilos o policloruros de bifenilo son compuestos orgánicos policlorados que se utilizaban como refrigerantes en equipos eléctricos y son

contaminantes habituales de sedimentos. Acrónimo de *PolyChlorinated Biphenyl*.

PDB. Acrónimo de *Pee Dee Belemnites*. Se utiliza como estándar para definir la composición isotópica en determinados elementos, como por ejemplo el carbono.

SPME-GC/MS. Técnica utilizada para calcular la composición geoquímica orgánica de las chimeneas. Acrónimo de *Solid-Phase MicroExtraction Gas Chromatography/Mass Spectrography*.

SRB. Bacterias que reducen los sulfatos. Acrónimo de *Sulphate Reduction Bacteria*.

REE. Grupo de elementos de las tierras raras. Acrónimo de *Rare Earth Elements*.

TOPAS. Eco-sonda utilizada en el BIO Hespérides para identificar los montículos de carbonatos presentes en el fondo marino del Golfo de Cádiz. Acrónimo de *TOpographic PArametric Sound*.

UAGC. Acrónimo utilizado para referirse a la Unidad Alóctona del Golfo de Cádiz.

VMS. Depósitos minerales de sulfuros masivos volcanogénicos. Acrónimo de *Volcanogenic Massive Sulphides*.

ANEXO I. Fichas de chimeneas. Descripciones en muestra de mano

Campaña: ANASTASYA 2000/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 10

Unidad volcánica o fisiográfica: Volcán Ibérico

Situación: 36°8'N / 7°43'O

Muestra: 56

Identificador largo de muestra: ANAS-2000-DA10-M56-N0002

Identificador corto de muestra: 10560002-AN00

Alias: Pez gordo

Peso: 3567 gramos

Ubicación: Centro de Astrobiología CSIC/INTA

Fotos:



FOTO SUPERIOR. Se aprecia el color violáceo de la superficie externa y alguna de las protuberancias así como el conducto secundario. También se aprecia que la vesiculación es abundante en el extremo superior y está casi ausente en el inferior. **FOTO INFERIOR.** Se aprecia la superficie externa con manchas de color amarillento.



VISTAS BASAL (izquierda) y APICAL (derecha) donde se aprecia el enrollamiento de la chimenea además de la vesiculación en el interior de la chimenea.



VISTA DETALLE del relleno del posible conducto secundario y algunas de las protuberancias más importantes de la chimenea.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular

Tipo chimenea: recta, ligeramente arqueada

Conducto:

Protuberancias: varias, taponadas

Conductos secundarios: uno, taponado de sección elíptica

Conductos principales: uno, taponado de sección circular

Medidas (conducto principal):

| | |
|--|----------|
| Longitud: | 29 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 7 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 8 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 3,5 cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | 5 cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | 2,5-3 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 2,5-3 cm |

Comentarios:

El conducto principal, con sección circular, se encuentra relleno por material de composición, aparentemente, idéntica a las paredes de chimenea. La morfología del conducto principal es cilíndrica, con engrosamiento central, donde se localiza el conducto secundario y muchas de las protuberancias. El conducto no se sitúa de forma simétrica en el interior de la chimenea, sino ligeramente desplazado hacia una de las paredes (ver variación del espesor de la pared). La parte más estrecha de la pared se corresponde con el lugar que ocupa el conducto secundario, aunque no coincide con la variación de colores ni de la vesiculación.

La parte inferior de la chimenea presenta aspecto de haberse roto de un eje principal, o quizás del sustrato. La parte superior no presenta muestras de roturas.

Medidas (conducto secundario):

| | |
|--|----------------|
| Longitud: | no se conserva |
| Diámetro externo, zona superior | |
| Diámetro externo, zona inferior: | 8-6 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | |
| Diámetro interno, zona inferior: | |
| Espesor de la pared, zona superior: | |
| Espesor de la pared, zona inferior: | |

Solo se conserva la sección correspondiente al conducto secundario, cuyo interior está totalmente taponado, sin poderse diferenciar conducto de pared, por lo que se puede pensar que no hubo circulación de fluidos y solo se generó una gran protuberancia (comparar valores del diámetro del conducto secundario con el principal). El conducto secundario se sitúa en la parte media del conducto principal y podría formar un ángulo con este de unos 140-160°.

Superficie externa:

Destaca una clara separación por colores de la superficie externa, que hace pensar en una posición de reposo de la chimenea sobre el fondo marino. Además, destaca la diferente distribución de vesículas y perforaciones a lo largo de la superficie externa.

Color chimenea: Marrón oscuro con manchas amarillentas en un lado, marrón violáceo en el otro con menos manchas amarillentas

Color relleno interno: marrón violáceo

Vesiculación: Escasa, se concentra más en el relleno interno y en partes altas de la chimenea. Hay vesículas de sección circular, con diámetros entre uno y cuatro milímetros, y también las hay de sección elongada con diámetros de hasta ocho milímetros

Puntuación:

Bioturbación: Poco apreciable

Colonización: Destaca una concha de bivalvo situada en la parte superior de la chimenea. También hay serpúlidos de pequeño tamaño, corales diminutos y otra fauna no diferenciada

Grietas y cicatrices de fracturas: Poco apreciables. Algunas de desarrollo longitudinal y otras radiales en el interior

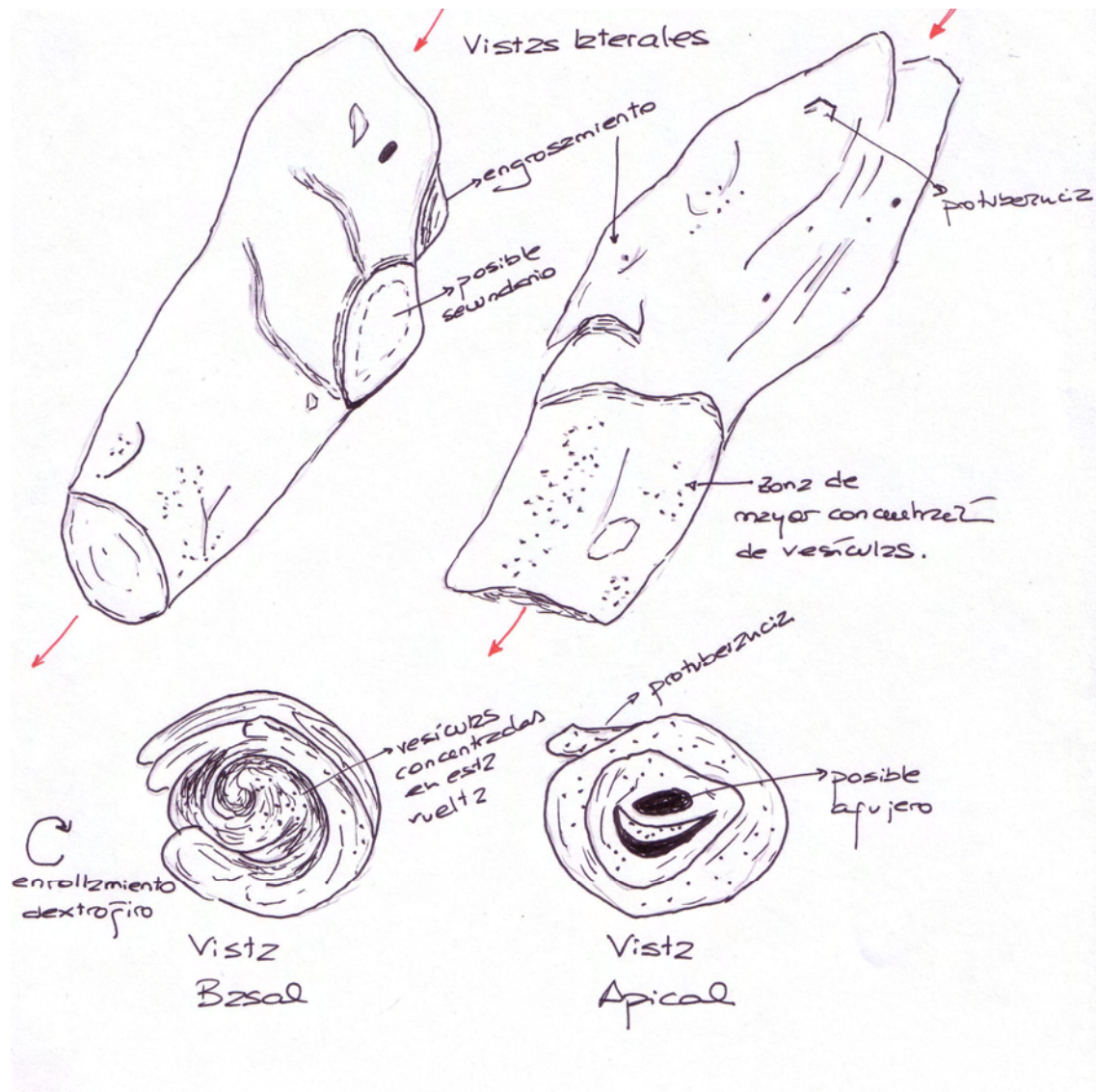
Superficie interna: no llega a apreciarse debido al relleno del conducto

Descripción general y otros:

Lo más destacable de la chimenea es el relleno del conducto, que parece seguir patrones concéntricos, con enrollamiento a modo de pergamino (dextrógiro). El estudio de secciones trasversales nos podría ayudar a aclarar este asunto. Las secciones longitudinales nos podrían aportar datos sobre las bifurcaciones que llegan a producir protuberancias y el conducto secundario. La diferencia de colores en la superficie externa se puede deber a alteración de la chimenea mientras estuvo sobre el fondo marino.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2000/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 10

Unidad volcánica o fisiográfica: Volcán Ibérico

Situación: 36°8'N / 7°43'O

Muestra: 55

Identificador largo de muestra: ANAS-2000-DA10-M55-N0003

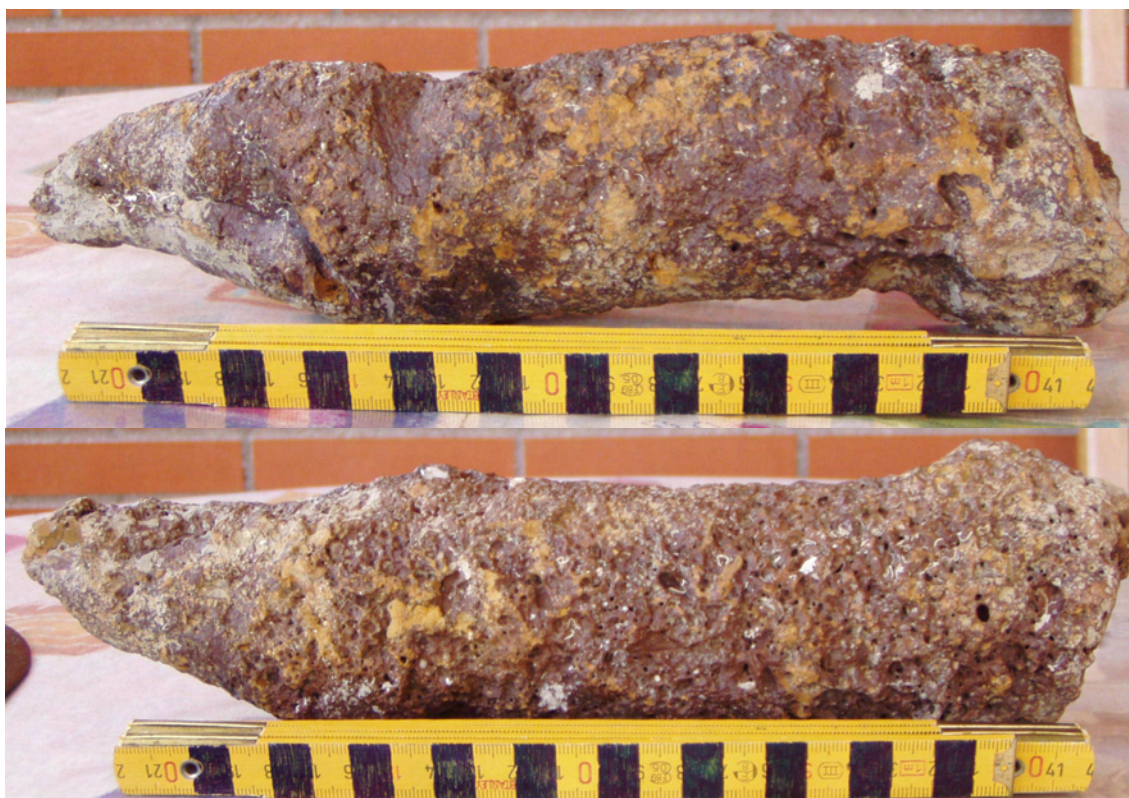
Identificador corto de muestra: 10550003-AN00

Alias: Cohete

Peso: 2480 gramos

Ubicación: Departamento de Cristalografía y Mineralogía UCM

Fotos:



VISTAS LONGITUDINALES (con giro 180° una respecto de la otra). FOTO SUPERIOR. Se puede observar el color de la superficie externa y algunas de las vesículas de gran tamaño formadas en una parte de la chimenea. También se aprecia el engrosamiento en la parte inferior, la terminación en forma cónica y las manchas grisáceas de lodo. **FOTO INFERIOR.** Se observa la zona con mayor número de vesículas, el diferente color de la superficie y la menor abundancia de manchas grisáceas del lodo.



VISTAS BASAL (izquierda) y APICAL (derecha), donde se aprecia el taponamiento de los orificios de salida con relleno de los mismos y la tendencia al enrollamiento de la chimenea.



VISTAS DE DETALLE, con mejor observación de todas las características de la chimenea.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular, con punta cónica

Tipo chimenea: recta

Conducto:

Protuberancias: pocas, algunas en la parte baja

Conductos secundarios: ninguno

Conductos principales: uno, taponado de sección circular

Medidas (conducto principal):

| | |
|--|------------|
| Longitud: | 30 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 6,58 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 7,08 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 1,9 cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | 2,5-3 cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | 1,5-2,5 |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 1,1-3,2 cm |

Comentarios:

El orificio central se encuentra relleno de material similar al resto de la chimenea, poco consolidado y más oscuro que las paredes, aunque también se aprecia lodo grisáceo del fondo marino en el interior del conducto. Es posible que durante la formación de la chimenea se llegue a cerrar el orificio central. Destaca una fractura radial en la parte inferior de la chimenea que se corresponde con el relleno del orificio y el desplazamiento de este mismo con respecto al eje del supuesto cilindro que formaría la chimenea. Puede llegar a adivinarse un enrollamiento de la chimenea aunque es difícil establecer el sentido (aunque parece dextrógiro en la sección basal). La morfología es totalmente cilíndrica y se pierde en la parte superior con una terminación cónica de unos 10 cm. La parte inferior de la chimenea presenta aspecto de haberse roto de un eje principal, o quizás del sustrato. La parte superior no presenta muestras de roturas.

No hay conductos secundarios ni protuberancias destacables, salvo en la parte inferior, donde la chimenea presenta un ligero engrosamiento, que puede ser debido a la unión de algunas protuberancias. Destaca también otro posible engrosamiento en la parte alta antes de empezar la terminación en forma cónica.

Superficie externa:

Color chimenea: Marrón con aspecto violáceo con manchas amarillas por toda la chimenea. También algunas manchas grises pertenecientes al lodo del fondo marino. Estas manchas son más apreciables en una de las partes de la chimenea, lo que nos dice que pudo estar enterrada o en contacto con el lodo

Color relleno interno: Por un lado grisáceo (lodo) y por otro marrón algo más oscuro que el de las paredes

Vesiculación: Es muy abundante en la parte donde no existen restos de lodo, con vesículas de sección circular y elipsoidal, con diámetros de unos 2 mm, aunque se alcanzan los 6 y 8 mm. alguna de estas vesículas podría deberse a

bioturbación, pero no hay indicios. En la parte donde no hay manchas de lodo, apenas hay vesículas con tamaños menores. Esta distribución de la vesiculación también puede apreciarse en la sección basal

Bioturbación: Poco apreciable

Colonización: Restos de serpúlidos de pequeño tamaño y de un coral diminuto.

Grietas y cicatrices de fracturas: Poco apreciables. Destacan una fractura en la sección inferior, con disposición radial y otra fractura en la terminación cónica de la chimenea, con disposición longitudinal. Estas fracturas son las que indican el posible enrollamiento durante la formación de la chimenea. La fractura radial de la sección inferior puede seguirse de forma longitudinal durante 4-5 cm por la pared de la chimenea

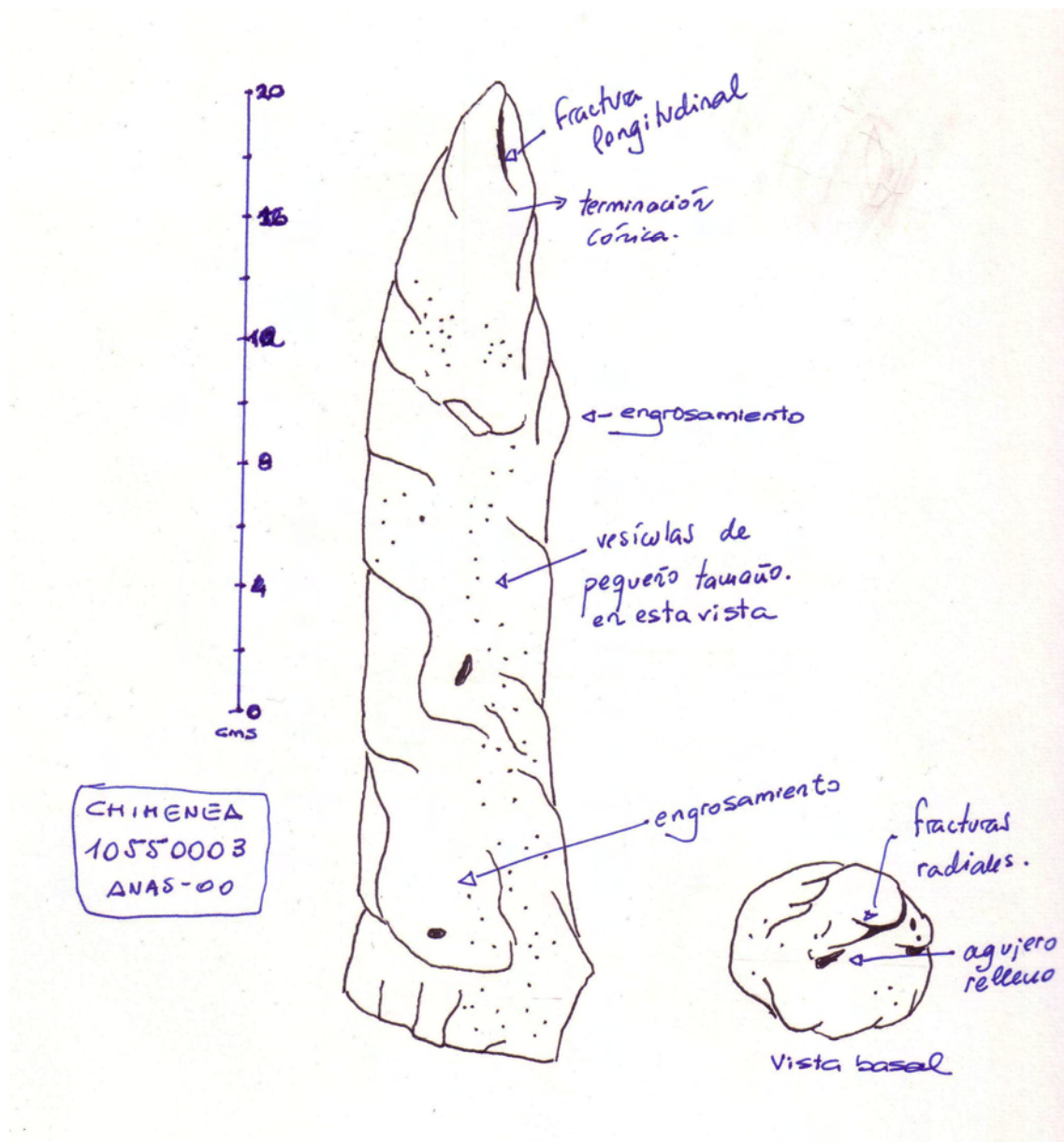
Superficie interna: no llega a apreciarse debido al relleno del conducto

Descripción general y otros:

Como se ha visto en la descripción de los caracteres más destacables de la chimenea, las posibles evidencias del enrollamiento como proceso de formación de la chimenea son las características más interesantes. La diferente disposición de la vesiculación nos puede dar información de la posición de la chimenea en el fondo marino. Hay que buscar alguna textura que nos indique el escape de gases. En cuanto a la mineralización metálica de la chimenea, parece evidente por los colores y por el peso de la misma, y las relaciones entre dichas mineralizaciones, la vesiculación y las evidencias de enrollamiento de la chimenea, pueden ser de gran utilidad.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2000/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 10

Unidad volcánica o fisiográfica: Volcán Ibérico

Situación: 36°8'N / 7°43'O

Muestra: sin numerar

Identificador largo de muestra: ANAS-2000-DA10-MSN-N0004

Identificador corto de muestra: 10SN0004-AN00

Alias: Manopla

Peso: 752 gramos

Ubicación: Departamento de Cristalografía y Mineralogía UCM

Fotos:



VISTA LONGITUDINAL. Se aprecian los dos conductos y las protuberancias en la zona de contacto de los dos conductos, así como la abundancia de restos biológicos y la vesiculación de la superficie externa (más abundante en la zona apical).



VISTAS APICAL (izquierda) y BASAL (derecha) donde se observa la abundancia de vesículas en la parte superior de la chimenea junto con la ausencia de orificio principal de salida. También es visible la colonización de serpulidos y otros organismos.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular doble (se pueden diferenciar dos chimeneas cilíndricas fusionadas)

Tipo chimenea: La más grande está arqueada en la parte inferior y luego es recta. La más pequeña es recta

Conducto:

Protuberancias: destacables en la zona de contacto entre las dos supuestas chimeneas. También una en la parte superior de la chimenea principal

Conductos secundarios: ninguno. Se observan determinadas aperturas por donde podría haber salido el fluido: una en el contacto entre ambas chimeneas y otras a lo largo de la chimenea principal

Conductos principales: dos. Uno de cada chimenea. Ambos taponados. En la parte superior de la chimenea más pequeña algunas vesículas de gran tamaño pudieron servir de salida al fluido. En la más grande, una protuberancia alargada indica el posible lugar de salida anterior

Medidas (conducto principal 1):

| | |
|--|--------|
| Longitud: | 16 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 4 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 5,5 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 0 cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | 0 cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | 2 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 2-3 cm |

Comentarios:

No se distingue orificio central. En la parte inferior, se aprecia la conexión de la chimenea con el sustrato y no se distingue el orificio de la pared. Una primera

interpretación sería que no ha habido circulación de fluido por la chimenea y que se trata de una protuberancia grande de una chimenea de mayor tamaño o que ha surgido directamente del sustrato en contacto con alguna costra. En la parte superior se distingue una protuberancia alargada que podría ser un antiguo conducto.

No hay conductos secundarios, aunque si algunas vesículas de gran tamaño por donde podría haber salido fluido. La más destacable está en la parte intermedia de la chimenea y tiene un diámetro de 8 milímetros. En la parte inferior también destaca un engrosamiento elongado (5-6 cm) que podría corresponder a una chimenea de menor tamaño que ha sido incluida en esta más grande.

Medidas (conducto principal 2):

| | |
|--|--------|
| Longitud: | 14 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 3 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 2,5 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 0 cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | 0,5 cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | 1,5 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 0,8 cm |

Comentarios:

No se distingue orificio central, aunque en la parte inferior se aprecia un canal que podría corresponderse con dicho orificio. Aunque la morfología de la chimenea es cilíndrica y recta, se aprecian irregularidades a lo largo de todo el conducto en forma de pequeñas protuberancias. Además, en el punto de unión con el otro conducto, se aprecian engrosamientos. Destacan algunas vesículas que podrían haber servido de salida al fluido.

Superficie externa:

Color chimenea: Marrón con aspecto violáceo en algunos sitios. Algunas manchas grises pertenecientes al lodo del fondo marino y manchas blancas debidas a colonización de serpúlidos

Color relleno interno: -

Vesiculación: bastante apreciable a lo largo de ambos conductos, con mayor concentración de vesículas en la parte superior de ambos conductos. Las vesículas son de gran tamaño, llegando a medir hasta 1 cm. Algunas presentan sección irregular. Las de sección circular o elipsoidal tienen diámetros de hasta 7 mm. alguna de estas vesículas puede ser el final de un conducto por donde se produjo circulación de fluidos

Bioturbación: Poco apreciable

Colonización: Bastante apreciable en la parte inferior del conducto mayor, con manchas blancas que cubren casi toda la pared (serpúlidos). Algunos restos de serpúlidos se conservan bien. Destaca también algunas conchas de bivalvo pegadas en el conducto externo. Restos de colonias de briozoos

Fracturas: Poco apreciables. Solo destaca una fractura en la zona de unión entre ambos conductos, que puede deberse a falta de fusión en dicho punto o a posterior fracturación

Superficie interna: no llega a apreciarse debido al relleno del conducto

Descripción general y otros:

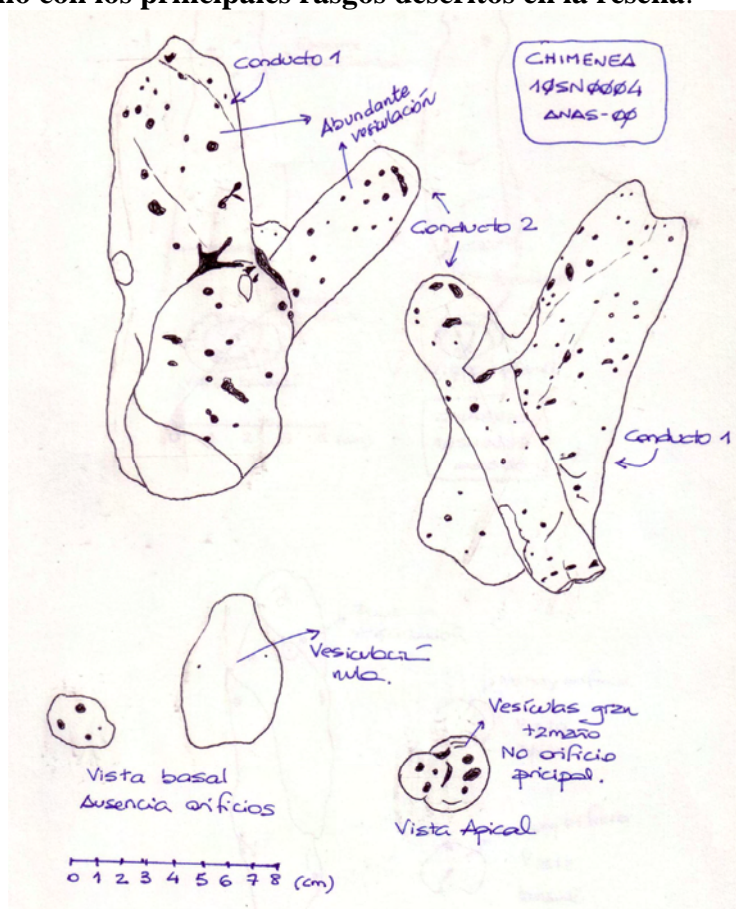
Lo más destacable de esta muestra es su carácter de doble conducto que todo parece indicar la fusión de dos chimeneas. La chimenea de menor diámetro parece más antigua y que fue la “capturada” por la otra chimenea. Así lo parece indicar la ausencia de continuidad de la chimenea más estrecha con la parte inferior erosionada y recubierta por óxidos de hierro y colonias de briozoos. Sin embargo, el conducto más ancho, presenta en su parte inferior un corte fresco que hace indicar que fue arrancado del sustrato poco tiempo antes de su recogida.

Los estudios deben estar dirigidos a determinar las huellas de fusión de ambos conductos y la localización de posibles lugares de salida de fluido. Para ello se deben realizar cortes trasversales en los que se obtenga información de ambos conductos y cortes longitudinales que corte los posibles conductos internos con salida al exterior.

En cuanto a la mineralización metálica de la chimenea, parece evidente por los colores y por el peso de la misma. Hay que estudiar las relaciones entre dichas mineralizaciones y la porosidad, así como de los posibles conductos que se encuentren en las diferentes secciones.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2000/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 10

Unidad volcánica o fisiográfica: Volcán Ibérico

Situación: 36°8'N / 7°43'O

Muestra: sin numerar

Identificador largo de muestra: ANAS-2000-DA10-MSN-N0005

Identificador corto de muestra: 10SN0005-AN00

Alias: dedo

Peso: 60 gramos

Ubicación: Departamento de Cristalografía y Mineralogía UCM

Fotos:



IZQUIERDA (VISTA LONGITUDINAL). Se aprecia el relleno interno con rotura de las paredes externas que hace posible ver el interior de la chimenea. DERECHA (vista longitudinal girada 180°) se aprecia la superficie externa de la chimenea con la ausencia casi total de vesículas y la falta de bioturbación y colonización.



IZQUIERDA. VISTA APICAL donde se aprecia la ausencia de agujero de salida. DERECHA. VISTA BASAL donde se aprecia tanto el primer relleno del interior de la chimenea como el pequeño orificio interno por donde supuestamente circuló el fluido.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular

Tipo chimenea: Recta

Conducto:

Protuberancias: Ausentes

Conductos secundarios: Ninguno

Conducto principal: Posición central. Relleno de un primer conducto por material parecido a las paredes con un orificio central y formación de uno de menor tamaño

Medidas (conducto principal):

| | |
|--|----------------------------------|
| Longitud: | 7,5 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 2 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 2,5 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 1,4 cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | 1,6 cm (0,4 cm orificio central) |
| Espesor de la pared, zona superior: | 0,3 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 0,4 a 0,6 cm |

Comentarios:

Se distingue un orificio central antiguo que ha sido rellanado por material parecido a las paredes y que presenta un orificio de menor diámetro en la parte interior. Este orificio es visible desde la sección inferior, pero no en la superior. La parte inferior muestra signos de rotura de un eje principal, aunque el grado de oxidación es parecido al resto de la superficie externa, por lo que parece que pasó tiempo entre la rotura y la recogida de la muestra. La parte superior presenta algún signo de rotura, aunque más bien podríamos decir que se pierde un poco de la pared externa (como si estuviera descascarillada).

No hay engrosamientos, protuberancias ni conductos secundarios destacables.

Superficie externa:

Comentarios: La característica más importante de la superficie externa es la ausencia de vesículas y perforaciones. Se trata de una superficie predominantemente lisa, algo rugosa. El relleno interno es de características similares aunque presenta algunas vesículas más y una superficie más irregular (ver fotos)

Color chimenea: Marrón oscuro con manchas amarillentas y restos grisáceos de lodo (pudo estar enterrada o en contacto directo con el lodo del fondo marino)

Color relleno interno: Color similar

Vesiculación: prácticamente ausente. Algunas vesículas en el relleno interno de pequeño tamaño (1 a 2 milímetros)

Puntuación: Poco apreciable

Bioturbación: Poco apreciable

Colonización: Poco apreciable

Grietas y cicatrices de fractura: Poco apreciables

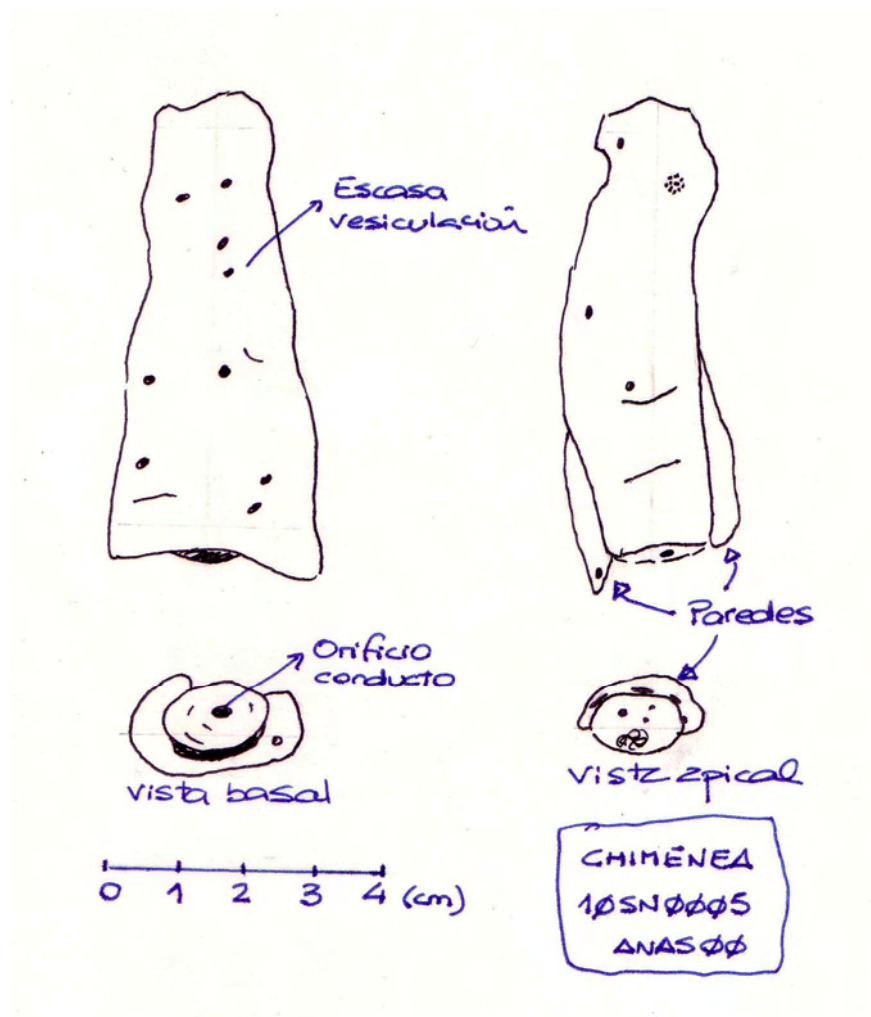
Superficie interna: no llega a apreciarse debido al relleno del conducto

Descripción general y otros:

Lo más destacable de la muestra es el relleno de la chimenea, que parece que sigue esquemas concéntricos, con relleno del interior de las paredes iniciales por material parecido a estas y de nuevo circulación de fluidos por el interior del relleno a modo de otra chimenea con el conducto más pequeño. Esto provoca el aspecto cilíndrico del material, el cual será más evidente en secciones transversales. También es importante destacar el tamaño de la chimenea que permitirá realizar un estudio completo en un par de láminas para el corte longitudinal y en una sola el corte transversal. También es interesante su aparente alto contenido en metálicos debido a su color de oxidación de hierro externo.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2001/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 1

Unidad volcánica o fisiográfica: Cornide

Situación: 36°06,96'N / 7°36,31'O

Muestra: 1

Identificador largo de muestra: ANAS-2001-DA01-M01-N0006

Identificador corto de muestra: 01010006-AN01

Alias: mazorca de maíz

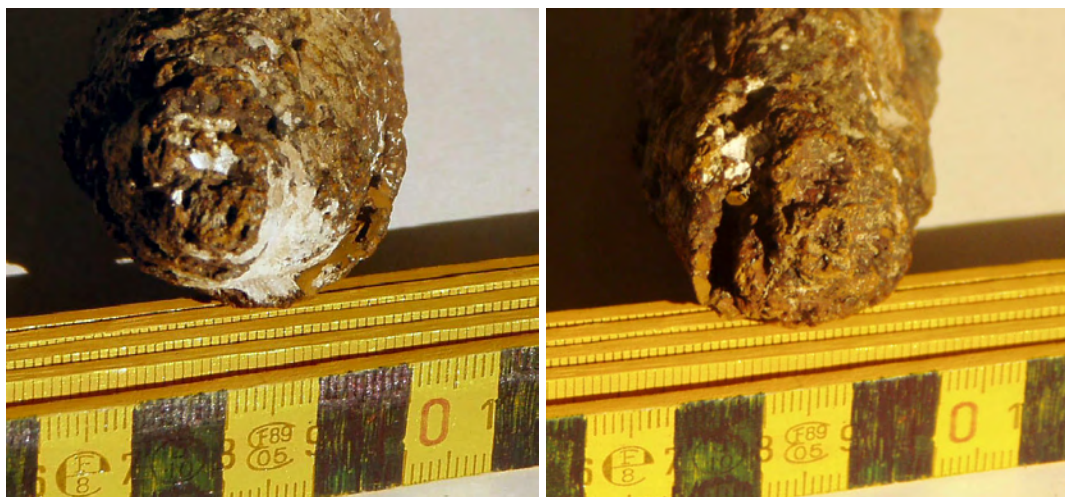
Peso: 210 gramos

Ubicación: Departamento de Cristalografía y Mineralogía UCM

Fotos:



VISTAS LONGITUDINALES, con giro de 180° de una respecto a la otra. FOTO SUPERIOR. Se aprecia la rotura de las paredes externas con tendencia al enrollamiento. FOTO INFERIOR. Se aprecia la pared externa con presencia de vesículas tanto en la parte superior como en la inferior, así como la colonización de serpúlidos y otros organismos incrustantes.



IZQUIERDA (VISTA APICAL). Se observa un agujero por donde pudo existir circulación de fluidos.
DERECHA (VISTA BASAL). Se aprecia la ausencia de agujero y el posible enrollamiento como proceso de formación de la chimenea.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular, con engrosamiento central y estrechamiento apical

Tipo chimenea: Recta ligeramente arqueada

Conducto:

Protuberancias: Ausentes

Conductos secundarios: Ninguno

Conducto principal: Difícil de establecer. Se puede establecer en posición central aunque no se observa orificio. Las paredes parecen seguir un enrollamiento, lo que junto con su pequeño espesor nos podría estar ocultando una formación por enrollamiento con taponamiento apical

Medidas (conducto principal):

| | |
|--|--------------|
| Longitud: | 12,59 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 2,34 cm |
| Diámetro externo, zona media: | 3,28-3,71 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 2,93 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 1,49 cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | 1,36 cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | 0,38 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 0,48 cm |

Comentarios:

No se distingue bien el orificio central, pero en la parte inferior se intuye un posible agujero con conexión interna, aunque bien podría tratarse de espacio que queda entre paredes durante el enrollamiento. Las paredes no se conservan de forma continua, sino más bien parece que se roto o desprendido en algunos lugares. Las paredes parecen seguir un enrollamiento a modo de pergamino, posiblemente sobre material de parecidas características (confirmar en secciones trasversales y longitudinales). No presenta roturas ni en la parte superior ni en la

inferior, lo que puede significar que estamos ante una chimenea entera a la que no le falta nada en su desarrollo longitudinal. No así en su desarrollo trasversal, donde, como ya se ha dicho, parece faltarle parte de la pared externa.

En su parte media presenta un engrosamiento, debido a una mejor conservación de las paredes externas, por lo que su morfología inicial podría tratarse tubular, con ligero aspecto troncocónico en la parte apical.

No hay protuberancias ni conductos secundarios destacables.

Superficie externa:

Comentarios: Lo más destacable es la presencia de vesículas y puntuaciones tanto en la superficie externa como en el relleno interno

Color chimenea: Marrón oscuro con restos grisáceos de lodo (pudo estar enterrada o en contacto directo con el lodo del fondo marino) además de presentar manchas blanquecinas debidas a colonización de briozoos y corales

Color relleno interno: Color similar, ligeramente más clara debido a la diferencia de oxidación

Vesiculación: Muy visible en la parte superior de la chimenea y en el relleno interno de la parte inferior. Vesículas de formas circulares de tamaños que llegan a los 5 mm

Puntuación: Apreciable en algunas zonas de la superficie externa pero con poca densidad de puntos

Bioturbación: Algunos de estos puntos pueden deberse a bioturbación pero no hay confirmación a simple vista

Colonización: Bastante notable con zonas blanquecinas bastante visibles (ver fotos). Toda la chimenea presenta muestras de colonización

Grietas y cicatrices de fractura: Algunas de desarrollo longitudinal, debidas, posiblemente, al enrollamiento de la superficie externa

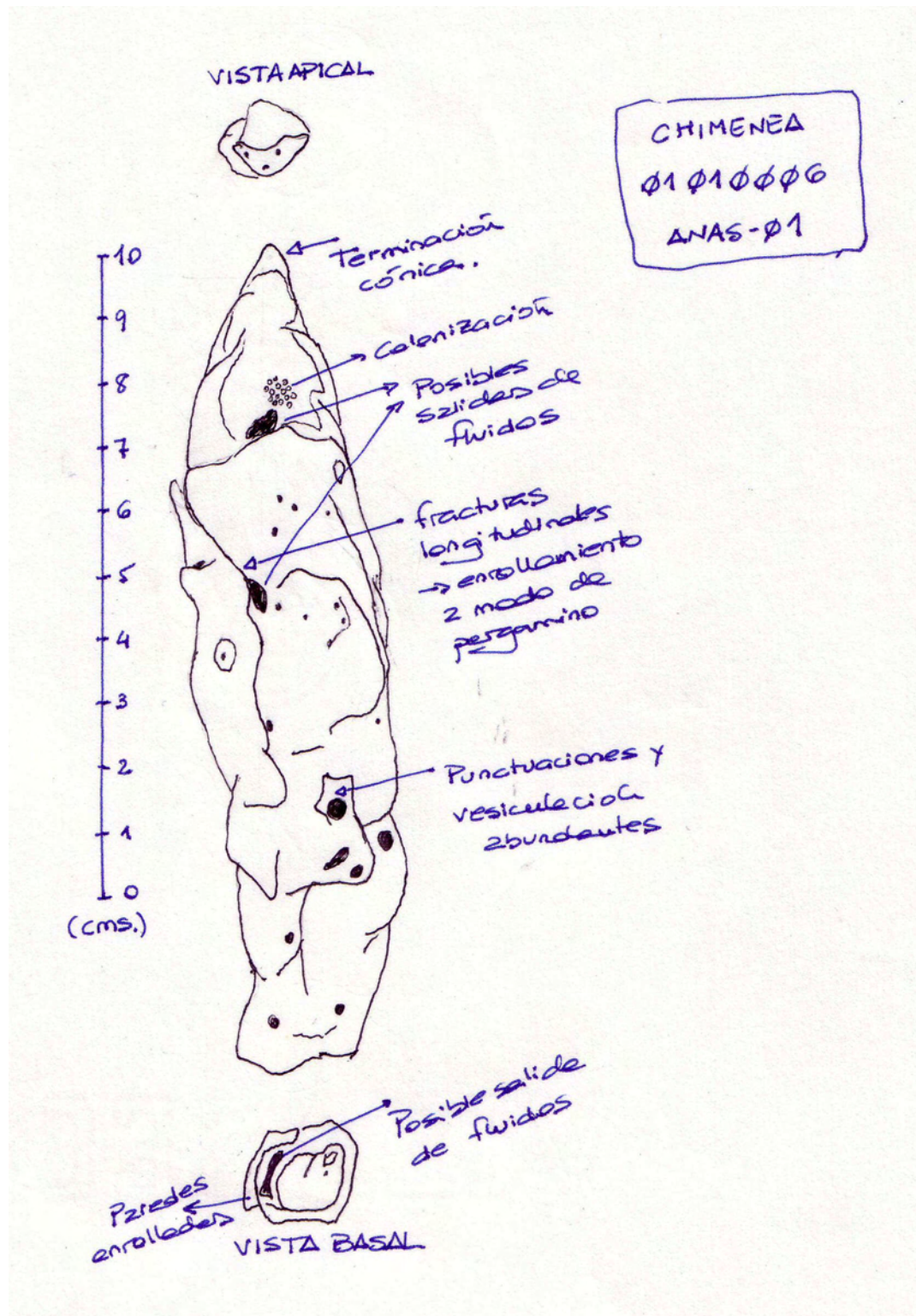
Superficie interna: no llega a apreciarse debido al relleno del conducto

Descripción general y otros:

Son interesantes las características que pueden observarse de un posible enrollamiento a modo de pergamino como proceso de formación. Las secciones trasversales podrán dar más información acerca de este proceso. Aparentemente, se trata de una chimenea muy mineralizada, tanto por peso como por colores de alteración.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2001/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 1

Unidad volcánica o fisiográfica: Cornide

Situación: 36°06,96'N / 7°36,31'O

Muestra: 1

Identificador largo de muestra: ANAS-2001-DA01-M01-N0007

Identificador corto de muestra: 01010007-AN01

Alias: carámbano

Peso: 125 gramos

Ubicación: Departamento de Cristalografía y Mineralogía UCM

Fotos:



VISTAS LONGITUDINALES, con giro de 180° de una respecto a la otra. IZQUIERDA. Se aprecia la parte no colonizada por serpúlidos, vesículas en la parte inferior y el enrollamiento de la chimenea. DERECHA. Se aprecia la parte colonizada, con ligera torsión de la estructura en la parte superior y algunas vesículas en la parte media.



IZQUIERDA (VISTA BASAL). Se observa la ausencia de criterios para diferenciar pared de conducto y alguna vesícula. DERECHA (VISTA APICAL). Se observa la ausencia de agujero, la torsión de la parte superior y la ausencia de vesículas.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular, con engrosamiento en la parte superior

Tipo chimenea: Recta ligeramente arqueada y tendencia helicoidal en la parte superior

Conducto:

Protuberancias: Ausentes

Conductos secundarios: Ninguno

Conducto principal: No existe orificio de circulación de fluidos. Dos posibilidades: que se trate de un relleno de conducto de una chimenea mayor o que se el conducto se haya ido cerrando a la vez que se ha formado la chimenea

Medidas (conducto principal):

| | |
|--|---------|
| Longitud: | 11,5 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 2,5 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 2 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | - cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | - cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | - cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | - cm |

Comentarios:

No es posible establecer diferencias entre pared externa y relleno interno. En la parte superior hay un ligero engrosamiento con un enrollamiento helicoidal dextrógiro. La parte inferior presenta signos de rotura, bien de la base de la chimenea bien del sustrato. Algunas posibles vesículas pueden estar constituidas por orificios originados por escape de gas desde el interior de la chimenea y con circulación de fluidos.

No hay protuberancias ni conductos secundarios destacables.

Superficie externa:**Comentarios:**

Destaca la poca densidad de vesiculación, la falta de puntuaciones, la colonización abundante de serpúlidos en una de las partes de la superficie externa, y la ausencia en la contraria, lo que puede indicarnos su enterramiento parcial en el sedimento después de la rotura y la colonización diferencial de las paredes.

Color chimenea: Marrón oscuro con tonos de color granate en la parte donde no hay colonización de serpúlidos

Color relleno interno: no se puede establecer

Vesiculación: Poca, ligeramente mayor en la parte inferior. Las vesículas, por el contrario, son de diámetros grandes (hasta 5mm) y algunas pueden constituir posibles conductos secundarios de circulación de fluidos desde el interior

Puntuación: Poco apreciable

Bioturbación: Poco apreciable

Colonización: Bastante notable en una de las caras de la superficie externas (serpúlidos), algunos restos de conchas de bivalvos y de colonias de briozoos

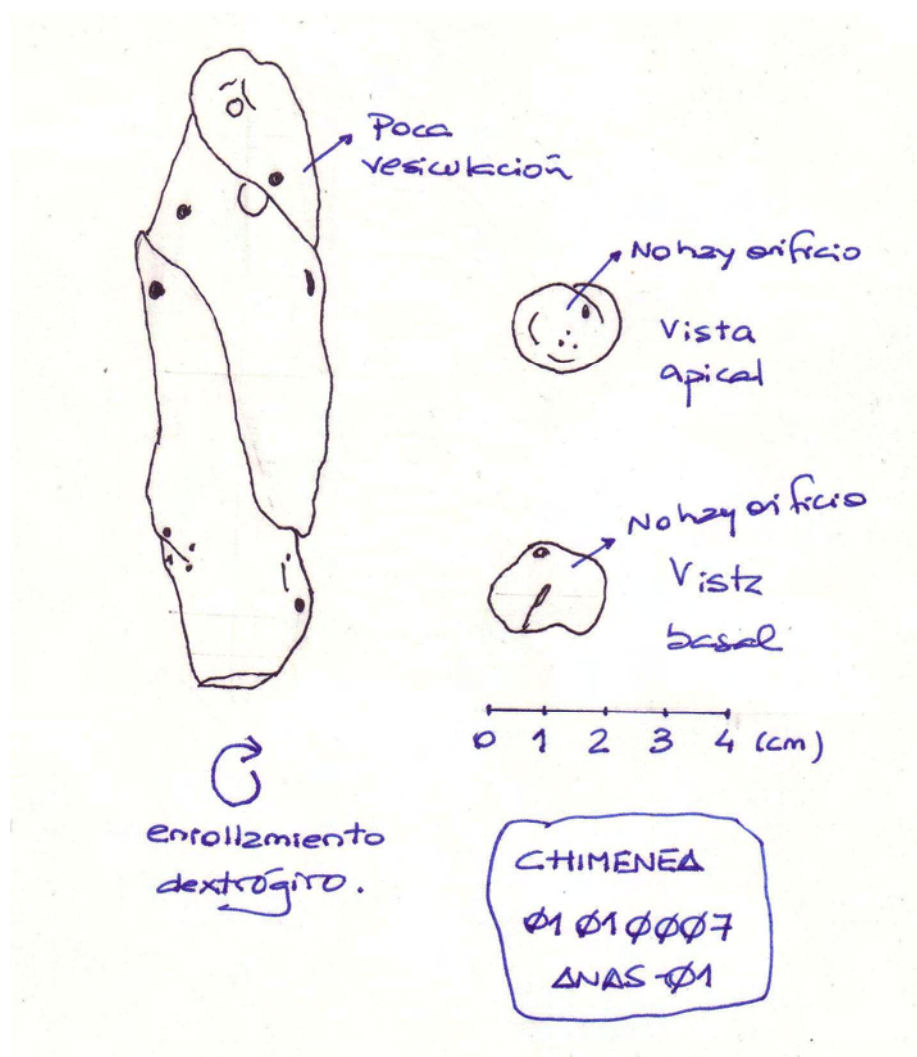
Grietas y cicatrices de fractura: Poco apreciables

Descripción general y otros:

Hay dudas de si se trata de una chimenea en sí misma o del relleno del conducto interno de una chimenea de mayor tamaño. Es interesante el ligero enrollamiento helicoidal, que nos puede decir que se trata de una pérdida de velocidad de los fluidos con principio de colapso de la estructura. La vesiculación es escasa, pero mayor en la parte inferior, lo cual refuerza lo anterior, con salida de gas en los primeros estadios de la formación debido a su mayor velocidad. La parte superior presenta muy pocas vesículas, por lo que el gas pudo no escapar al disminuir la velocidad y provoca la torsión de la estructura. Sería interesante estudiar varias secciones trasversales para confirmar este hecho: una de la parte basal donde existe un mayor número de vesículas, otra en la parte media y una última en la parte superior con signos de torsión y ausencia casi total de vesículas. Una sección longitudinal nos dará idea de las variaciones a lo largo de la estructura.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2001/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 2

Unidad volcánica o fisiográfica: Cornide

Situación: 36°06,48'N / 7° 36,93'O

Muestra: 08

Identificador largo de muestra: ANAS-2001-DA02-M08-N0008

Identificador corto de muestra: 02080008-AN01

Alias: trabuco

Peso: 5890 gramos

Ubicación: Departamento de Cristalografía y Mineralogía UCM

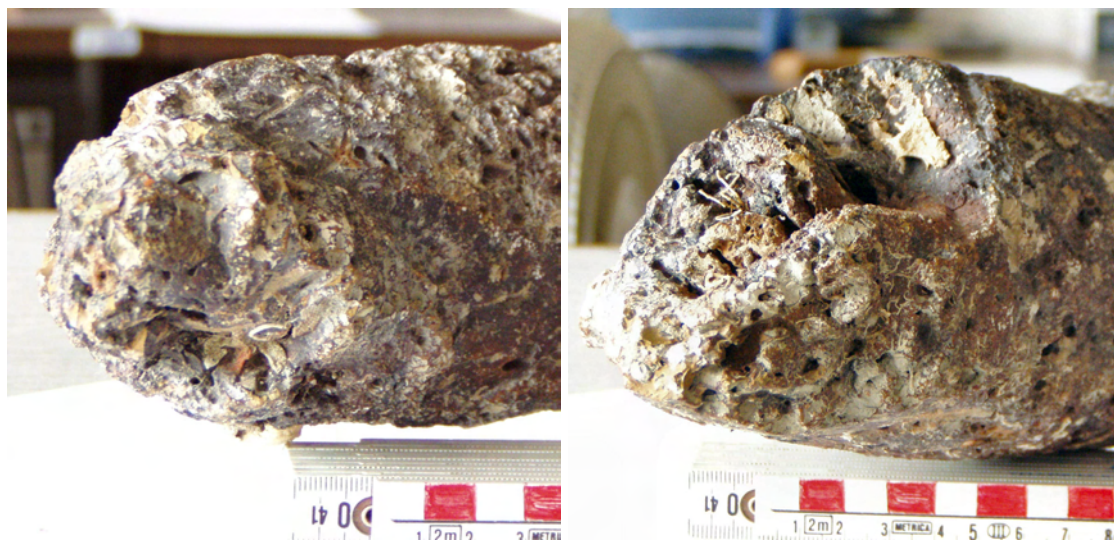
Fotos:



VISTA LONGITUDINAL. Se aprecia el desarrollo rectilíneo, la presencia de múltiples protuberancias y la superficie externa con presencia de numerosas vesículas.



VISTA DETALLE. Se aprecian la vesiculación intensa, una vesícula de mayor tamaño (posible salida de fluidos) correspondiente a una de las protuberancias, la colonización y las manchas grises de lodo del fondo marino.



VISTAS APICAL y BASAL donde se aprecia el posible desarrollo helicoidal dextrógiro y el relleno del conducto interno.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular

Tipo chimenea: desarrollo rectilíneo con cambio de orientación y protuberancias asociadas

Conducto:

Protuberancias: varias, taponadas

Conductos secundarios: ninguno

Conductos principales: uno, taponado de sección circular

Medidas (conducto principal):

| | |
|--|------------|
| Longitud: | 58 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 7,94 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 9,37 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 4,5 cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | 4,5 cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | 2-2,5 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 2,8-4,3 cm |

Comentarios:

El conducto principal está relleno de material similar a las paredes, aunque muy poco consolidado y con colores más oscuros que las paredes, con posible desarrollo helicoidal dextrógiro del mismo. La chimenea es fragmento a su vez de otra de mayor tamaño, es de desarrollo rectilíneo helicoidal y no es posible distinguir parte superior de inferior. Se decide tomar la más ancha como superior y la más estrecha como inferior.

Destaca la presencia de protuberancias a lo largo de todo el conducto, con posible expulsión de fluidos en la formación de cada una de ellas. Ninguna de las protuberancias conserva conducto de salida y todas están taponadas.

En la zona central, la reunión de protuberancias provoca un engrosamiento de la chimenea (llega a alcanzar los 11 cm de diámetro).

Superficie externa:

Destaca una clara separación por colores de la superficie externa, que hace pensar en una posición de reposo de la chimenea sobre el fondo marino. Además, destacar la diferente distribución de vesículas y perforaciones a lo largo de la superficie externa.

Color chimenea: Marrón oscuro con manchas naranjas en un lado, marrón violáceo en el otro con manchas grisáceas (lodo del fondo marino)

Color relleno interno: marrón violáceo muy poco consolidado

Vesiculación: Abundante, sobre todo en el lado que no presenta manchas de lodo. En toda la superficie, además, destaca la presencia de marcas de estallido de burbujas que deja la superficie con una textura como de nido de abeja en algunas zonas de la superficie externa. Las dimensiones de las vesículas son variadas, llegando a medir varios centímetros en algunos casos

Puntuación: Apreciable en toda la superficie

Bioturbación: Apreciable

Colonización: Apreciable. Destacan los serpulidos, corales y conchas de bivalvos

Grietas y cicatrices de fracturas: Poco apreciables en la vista externa: algunas de desarrollo longitudinal y otras radiales en el interior. En los cortes trasversal y longitudinal destacan numerosas fracturas de desarrollo longitudinal y radial

Superficie interna: no llega a apreciarse debido al relleno del conducto

Descripción general y otros:

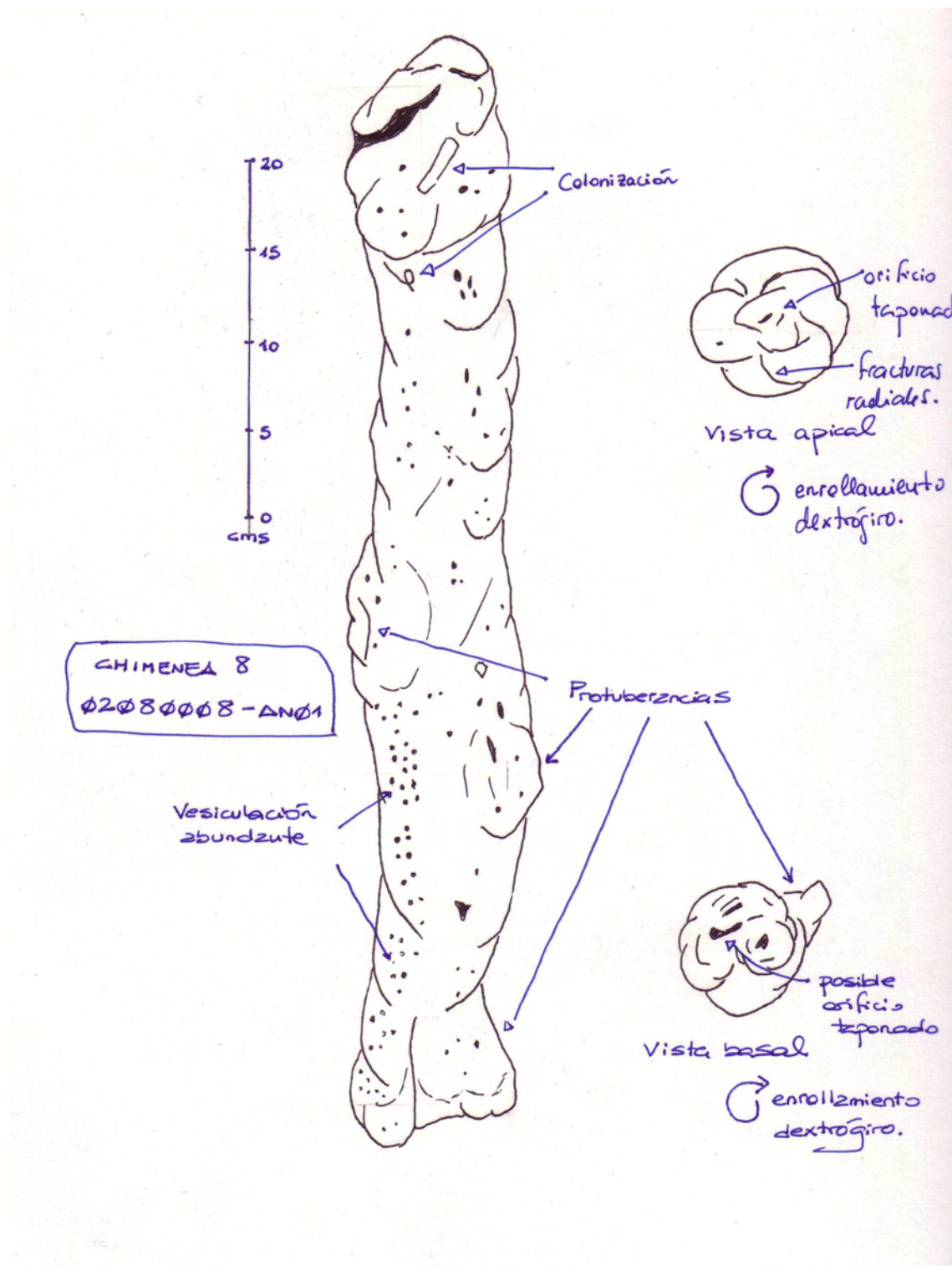
Lo más destacable de la chimenea es su desarrollo rectilíneo con abundante presencia de protuberancias que hacen pensar en una formación de la chimenea mediante eventos de circulación de fluidos que van produciendo las protuberancias, que son abandonadas en el siguiente episodio.

Los colores oscuros hacen pensar en oxidación de hierro tanto en el interior como en la superficie externa. Los patrones reconocibles en láminas delgadas y secciones trasversales ayudarán a entender los posibles episodios de formación de la chimenea.

Destacar por último los patrones de desarrollo helicoidal visibles en los extremos, que aunque no son tan claros como en otras, hacen presagiar fenómenos similares a otras chimeneas.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2001/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 1

Unidad volcánica o fisiográfica: Cornide

Situación: 36°06,96'N / 7°36,31'O

Muestra: 3

Identificador largo de muestra: ANAS-2001-DA01-M03-N0009

Identificador corto de muestra: 01030009-AN01

Alias:

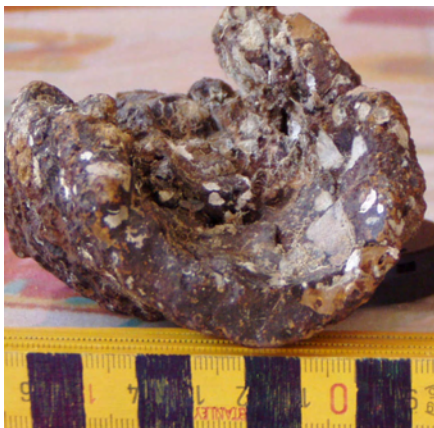
Peso: 645 gramos

Ubicación: Centro de Astrobiología CSIC/INTA

Fotos:



VISTAS LONGITUDINALES. IZQUIERDA. Se aprecia la superficie externa de la chimenea con textura característica por estallido de burbujas y presencia de vesículas. **DERECHA** (vista longitudinal girada 180°). Se aprecia el relleno interno con abundante colonización.



VISTAS DE LOS EXTREMOS de la chimenea (sin posibilidad de asignación a parte basal y apical) con detalle de la rotura de las paredes y el relleno de la cavidad.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular

Tipo chimenea: Recta

Conducto:

Protuberancias: Ausentes

Conductos secundarios: Ninguno

Conducto principal: Posición central. Parte del conducto central está rellena con material parecido a las paredes

Medidas (conducto principal):

| | |
|---|--------|
| Longitud: | 14 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 6,5 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 6,5 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 4,5 cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | 4,5 cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | 1 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior : | 1 cm |

Comentarios:

Se trata de un fragmento de una chimenea de mayor tamaño, donde se conserva la pared externa y se puede ver parte del relleno interno de la chimenea. El relleno interno parece estar formado por varias capas concéntricas, lo que nos puede anunciar un crecimiento en espiral, aunque a simple vista es imposible distinguir el sentido de giro.

No hay engrosamientos, protuberancias ni conductos secundarios destacables.

Superficie externa:**Comentarios:**

La característica más importante de la superficie externa es la presencia de vesículas, perforaciones y señales de estallido de burbujas que le dan un aspecto reticulado. El fragmento de chimenea parece haber estado depositado sobre el fondo marino, ya que solo se conserva la superficie externa en el supuesto lado que estuvo en contacto con el fondo, dándole un color violáceo a la superficie externa. En la parte opuesta a esta no se conserva la pared de la chimenea y se puede observar directamente el interior de la chimenea que se presenta muy colonizado por organismos.

Color chimenea: Marrón violáceo

Color relleno interno: Marrón oscuro

Vesiculación: bastante significativa, se distribuye por casi toda la superficie externa, con tamaños medios entre 1 y 2 mm, aunque alguna alcanza tamaños de hasta 5 mm

Puntuación: Destaca el aspecto de reticulado que le confieren a la superficie externa las señales de estallidos de burbujas

Bioturbación: Muy apreciable, sobre todo en el interior de la chimenea

Colonización: Bastante apreciable, llegando a tapizar casi toda la chimenea

Grietas y cicatrices de fractura: Poco apreciables, salvo las concéntricas, debidas seguramente al enrollamiento de la chimenea durante su formación

Superficie interna:

Comentarios:

A falta de limpiar mejor la chimenea, destaca su aspecto rugoso, la gran cantidad de organismos tapizando el interior y los colores parecidos a la superficie externa

Color: marrón oscuro

Vesiculación: poco apreciable

Puntuación: poco apreciable

Bioturbación y colonización: muy apreciables

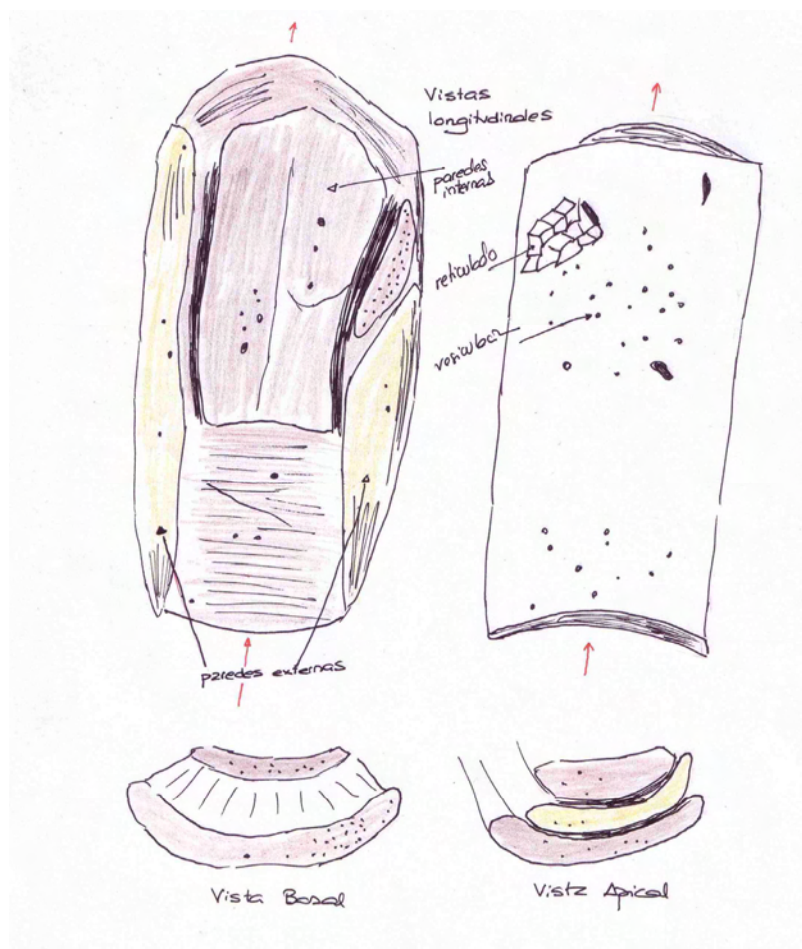
Grietas y cicatrices de fractura: poco apreciables

Descripción general y otros:

Este fragmento de chimenea es interesante porque conserva restos de la formación de una chimenea típicamente cilíndrica. El relleno parece seguir patrones concéntricos, que con secciones trasversales se podrá decir si se trata de enrollamiento a modo de pergamino y en que sentido tuvo lugar.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2001/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 2

Unidad volcánica o fisiográfica: Cornide

Situación: 36°06,48'N / 7°36,93'O

Muestra: 26

Identificador largo de muestra: ANAS-2001-DA02-M26-N0010

Identificador corto de muestra: 02260010-AN01

Alias: Cuerno de ciervo

Peso: 240 gramos

Ubicación: Departamento de Cristalografía y Mineralogía UCM

Fotos:



VISTAS LONGITUDINALES. Se aprecia la morfología de la chimenea con las dudas que surgen sobre su posible clasificación. En la foto inferior se aprecia la superficie externa con algunos de los agujeros que pueden considerarse partícipes de la circulación de fluidos.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular

Tipo chimenea: Curvada y bifurcada

Conducto:

Protuberancias: Patente una en la parte media

Conductos secundarios: Ninguno

Conducto principal: Sin definir. Algunos agujeros de mayor tamaño pueden corresponderse con el conducto por donde circuló el fluido

Medidas (conducto principal):

| | |
|--|--------------|
| Longitud: | 16,58 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 3,67-2,48 cm |
| Diámetro externo, zona media: | 4,04-2,48 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 4,07-2,55 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | - cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | - cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | - cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | - cm |

Comentarios:

Se trata de una chimenea de difícil asignación como tal y más bien parece un fragmento o bien de una chimenea mayor o bien de una costra. No presenta las características de otras chimeneas como conducto bien definido, morfología típicamente tubular o cónica, ni siquiera enrollamiento ni relleno interno. El corte no es circular sino más bien elíptico con cierto aplanamiento. Una protuberancia en la parte media podría ser la conexión con otra estructura de mayor tamaño. También presenta otra protuberancia en la parte inferior (difícil diferenciar parte apical de basal) que puede corresponderse también con otra estructura mayor.

Superficie externa:**Comentarios:**

La característica más importante de la superficie externa es el color marrón más claro que en otras de la misma zona, la presencia de lodo del fondo marino alrededor de toda la chimenea, la poca densidad de vesiculación en uno de los laterales y la escasa bioturbación y colonización.

Color chimenea: Marrón claro con manchas grises de lodo

Color relleno interno:

Vesiculación: Casi ausente en un lateral, es significativa en el otro con vesículas de hasta 5 mm

Puntuación: Bastante significativa por toda la superficie

Bioturbación: Poco apreciable

Colonización: Poco apreciable, apenas algunos serpúlidos

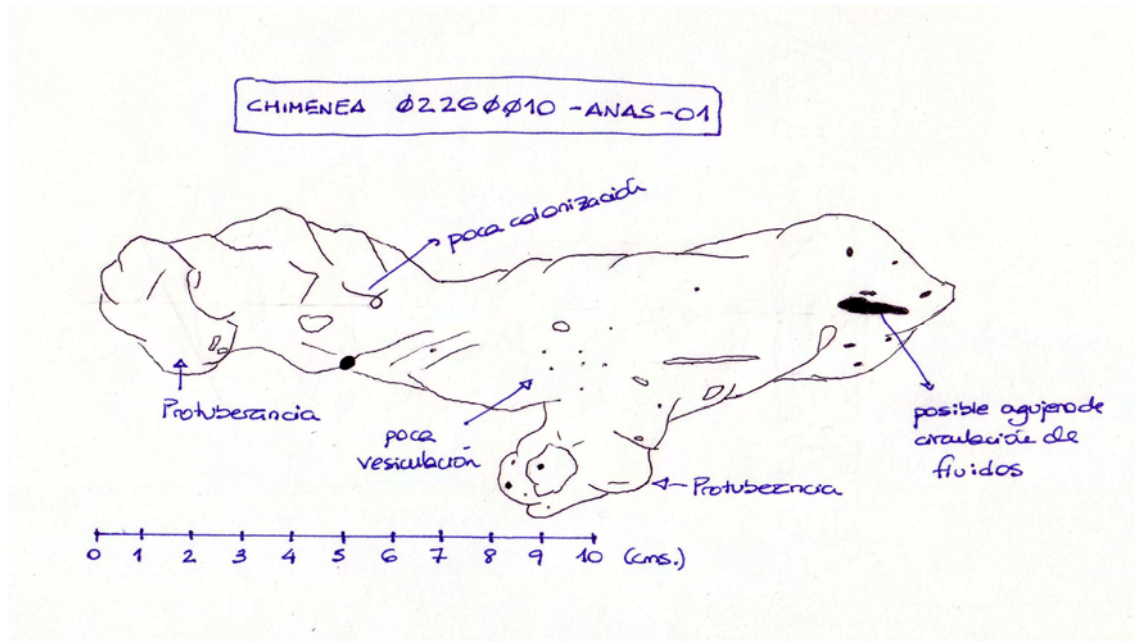
Grietas y cicatrices de fractura: Poco apreciables

Descripción general y otros:

A falta de asignar definitivamente esta muestra a la categoría de chimenea, presenta el atractivo de estudiar formaciones análogas con morfologías extrañas. Encontrar signos de circulación fluidos será el principal objetivo a conseguir en los cortes a realizar.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2001/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 2

Unidad volcánica o fisiográfica: Cornide

Situación: 36°06,48'N / 7°36,93'O

Muestra: 26

Identificador largo de muestra: ANAS-2001-DA02-M26-N0011

Identificador corto de muestra: 02260011-AN01

Alias: Pistola

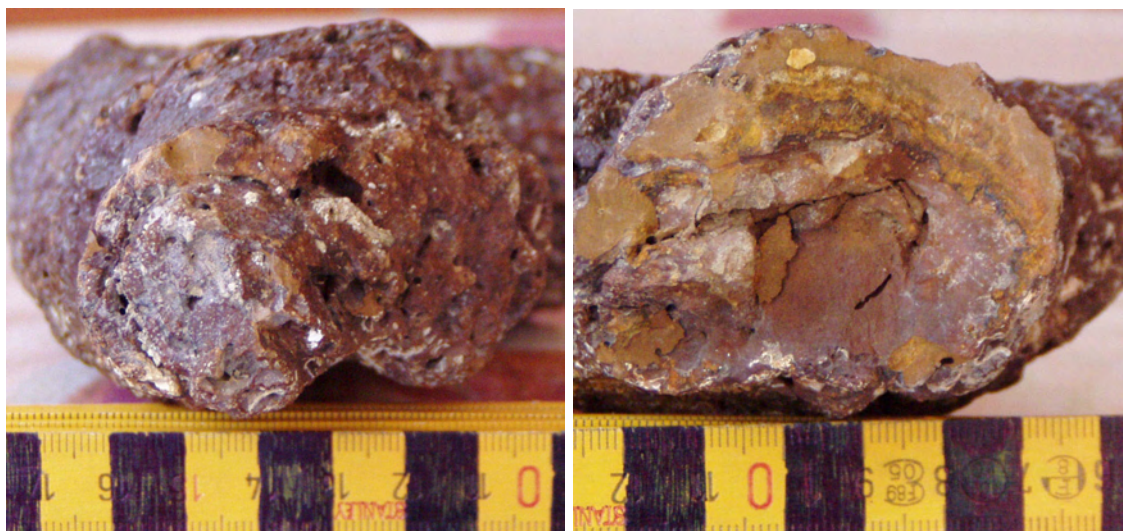
Peso: 985 gramos

Ubicación: Departamento de Cristalografía y Mineralogía UCM

Fotos:



VISTAS LONGITUDINALES, con giro de 180° de una respecto a la otra. FOTO SUPERIOR. Se aprecia la parte aplanada junto con la presencia de “canales” de posible recorrido de fluidos. FOTO INFERIOR. Se aprecia la superficie externa de la chimenea con vesículas de gran tamaño y protuberancias.



VISTAS APICAL (izquierda) y BASAL (derecha) donde se aprecia la ausencia de orificios de salida y la tendencia al enrollamiento de la chimenea.

Morfología:

Tipo morfológico: Cilíndrico-tubular aplanada

Tipo chimenea: Curvada

Conducto:

Protuberancias: Algunas en superficie

Conductos secundarios: Ninguno con dudas

Conducto principal: Posición central aunque se encuentra taponado. Algunos signos en la base pero por confirmar este hecho

Medidas (conducto principal):

| | |
|--|----------|
| Longitud: | 22 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 5-3,5 cm |
| Diámetro externo, zona central: | 6,4-5 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 6-4 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 2,5 cm |
| Diámetro interno, zona central: | 3 cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | 2,6 cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | 1 cm |
| Espesor de la pared, zona central: | 2,5-1 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 2-1,2 cm |

Comentarios:

Se trata de una chimenea de morfología extraña con signos de haber permanecido sobre el sedimento antes de formarse por lo que presenta una cara recta. Además, el conducto se encuentra doblado formando un ángulo de 90° entre la base y la parte apical por donde supuestamente se produjo salida de fluidos. Otros agujeros en parte media formando un conducto recto con la parte apical pertenecen a vesiculación y escape de gases. Se trata en cualquier caso de una chimenea con un único conducto que ha experimentado un giro de 90° para formar esta chimenea en forma de “pistola”.

El conducto principal se encuentra taponado y completamente relleno de un material de aspecto muy parecido al que forma las paredes pero menos consolidado y más deleznable. Una serie de grietas formando el conducto delimitan el mismo y dan muestras de fluidez de los materiales (ver esquema y fotografías de los cortes).

La parte basal parece haberse desprendido de una base de mayor entidad o incluso del sustrato, no presenta orificio pero sí muestra de enrollamiento y una pequeña fractura por donde podría haber circulado fluido. La parte apical se encuentra cerrada, con morfología pseudo-cónica y con posibles muestras de haber sufrido enrollamiento en pergamino en su formación. Difícil de precisar el sentido del enrollamiento, aunque en los cortes todo parece indicar enrollamiento dextrógiro.

Diversas protuberancias adornan la parte exterior de la chimenea, destacando una en la parte superior y otras en la parte central formando el “codo”.

En esta chimenea sí podemos distinguir una parte anterior y otra posterior. La posterior está aplanada supuestamente por el peso de la chimenea al reposar sobre el sustrato todavía sin consolidar. La parte anterior, es donde se localizan las protuberancias y la que se parece más a otras chimeneas.

Superficie externa:

Comentarios:

La parte más característica de la chimenea es su parte posterior o aplanada, donde hay abundancia de vesículas, colonización de serpúlidos y marcas a modo de canal que recorren la parte basal de la parte apical. Todas las vesículas de la chimenea son de gran tamaño.

Color chimenea: Marrón violáceo

Color relleno interno: -

Vesiculación: bastante significativa, se distribuye por casi toda la superficie externa, con tamaños que alcanzan los 10 mm, siendo el tamaño medio de entre 3 y 4 mm

Puntuación: También bastante destacable se presenta en toda la superficie externa de la chimenea e incluso en su parte interna

Bioturbación: Muy apreciable

Colonización: Bastante apreciable, llegando a tapizar la denominada parte posterior

Grietas y cicatrices de fractura: Poco apreciables, algunas concéntricas, debidas seguramente al enrollamiento de la chimenea durante su formación y las longitudinales a modo de canales que podrían deberse al proceso de consolidación

Relleno del conducto:

El relleno del conducto está constituido por material muy parecido al de las paredes pero mucho menos consistente. Dificultades al hacer las láminas delgadas. Presenta fracturas paralelas al recorrido del conducto y algunos signos

de fluidez. Poca vesiculación aunque sí está presente en forma de pequeñísimas vesículas. El ensanchamiento en la zona del codo de la chimenea deja un pequeño hueco (1 cm de diámetro) sin rellenar y que podría haber estado comunicado con el exterior por medio de algunas vesículas.

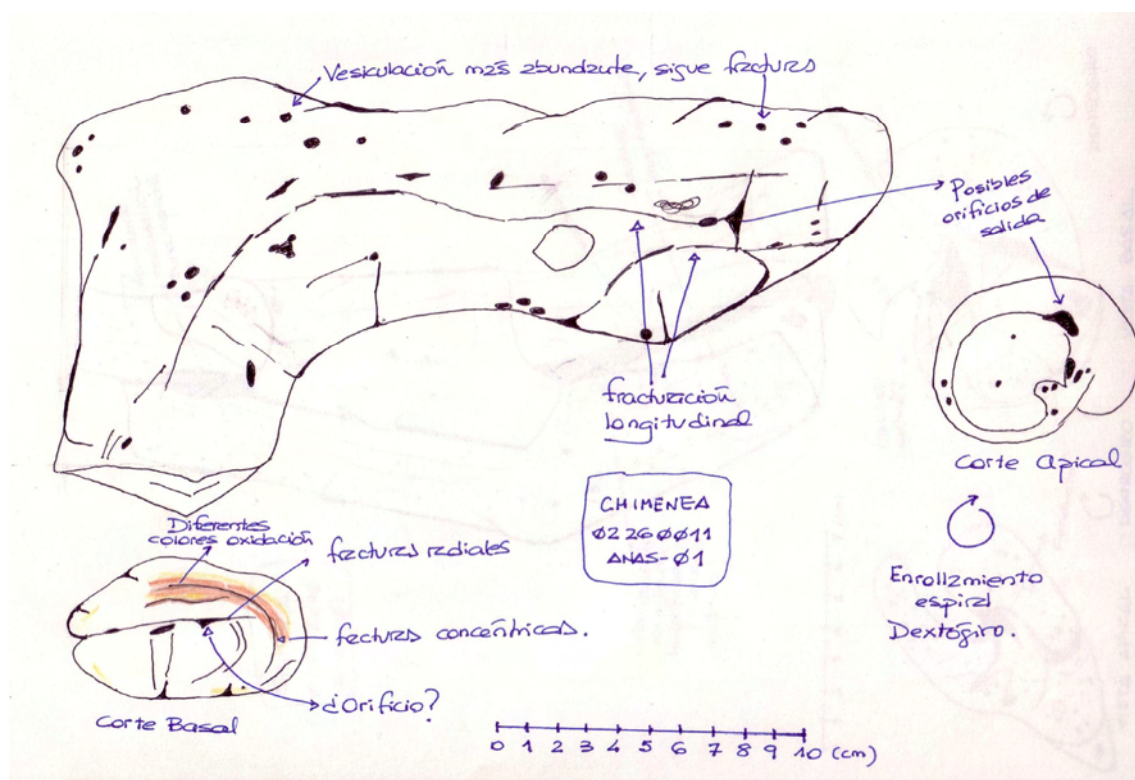
Descripción general y otros:

Esta chimenea es muy interesante ya que además de su morfología original formando un codo entre la parte basal y apical, se añade la posibilidad de conexión del conducto principal con vesículas y escape de gases por las mismas. También es interesante encontrar muestras de enrollamiento durante su formación.

También se trata de una chimenea con bastante contenido en metálicos tanto por su color externo de alteración como por el corte en su parte basal donde llega a mostrar incluso disposiciones concéntricas de los minerales de alteración.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2001/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 2

Unidad volcánica o fisiográfica: Cornide

Situación: 36°06,48'N / 7°36,93'O

Muestra: sin numerar

Identificador largo de muestra: ANAS-2001-DA02-MSN-N0012

Identificador corto de muestra: 02SN0012-AN01

Alias: Columna salomónica

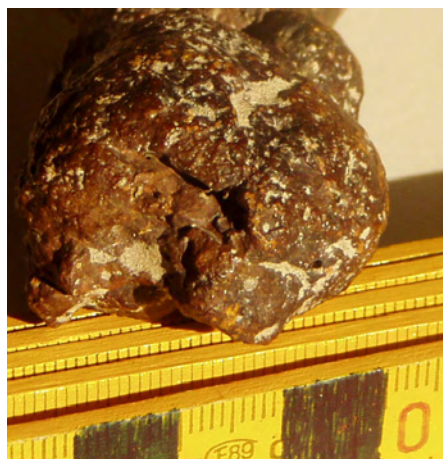
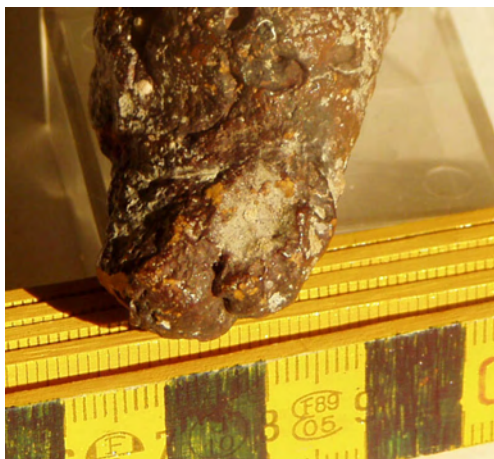
Peso: 120 gramos

Ubicación: Departamento de Cristalografía y Mineralogía UCM

Fotos:



VISTAS LONGITUDINALES, con giro de 180° de una respecto a la otra. Se aprecian las protuberancias, la ausencia de vesículas y el posible crecimiento helicoidal.



VISTA APICAL (IZQUIERDA). No se aprecian fisuras pero si algún pequeño agujero. VISTA BASAL (DERECHA). Se aprecia una fisura posible candidata a circulación de fluidos.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular con engrosamientos a lo largo de todo el conducto

Tipo chimenea: helicoidal dextrógira

Conducto:

Protuberancias: por todo el conducto

Conductos secundarios: Ninguno

Conducto principal: Supuestamente en posición central, aunque no hay signos evidentes de que existiese

Medidas (conducto principal):

| | |
|--|--------------|
| Longitud: | 9,66 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 2,42-1,99 cm |
| Diámetro externo, zona media: | 2,71-2,33 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 3,32-2,53 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | - cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | - cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | - cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | - cm |

Comentarios:

La chimenea está formada por diferentes engrosamientos y protuberancias que se han ido formando de manera helicoidal y sentido dextrógiro. Las protuberancias se extienden a lo largo de todo el conducto, con aspectos esferoidales. No hay evidencias directas de existencia de conducto interno por donde se produjese circulación de fluidos, aunque algunos orificios podrían ser antiguos conductos taponados.

No hay signos de roturas ni desprendimiento de otra unidad de mayor entidad, lo que puede estar diciéndonos que se trata de una chimenea completa.

Superficie externa:**Comentarios:**

La característica más importante de la superficie externa es la ausencia casi completa de vesículas, aunque existen algunas distribuidas aleatoriamente por la superficie. Además, existen numerosas manchas grises procedentes del lodo del fondo marino, lo que nos dice que la chimenea se encontraba sobre el fondo antes de ser recogida por la draga.

Color chimenea: Marrón violáceo

Color relleno interno: -

Vesiculación: Muy poco significativa, con la presencia de vesículas aisladas por la superficie externas. Los tamaños oscilan entre 1 y 3 mm

Puntuación: Poco apreciable

Bioturbación: Poco apreciable

Colonización: Poco apreciable, salvo algunos serpúlidos

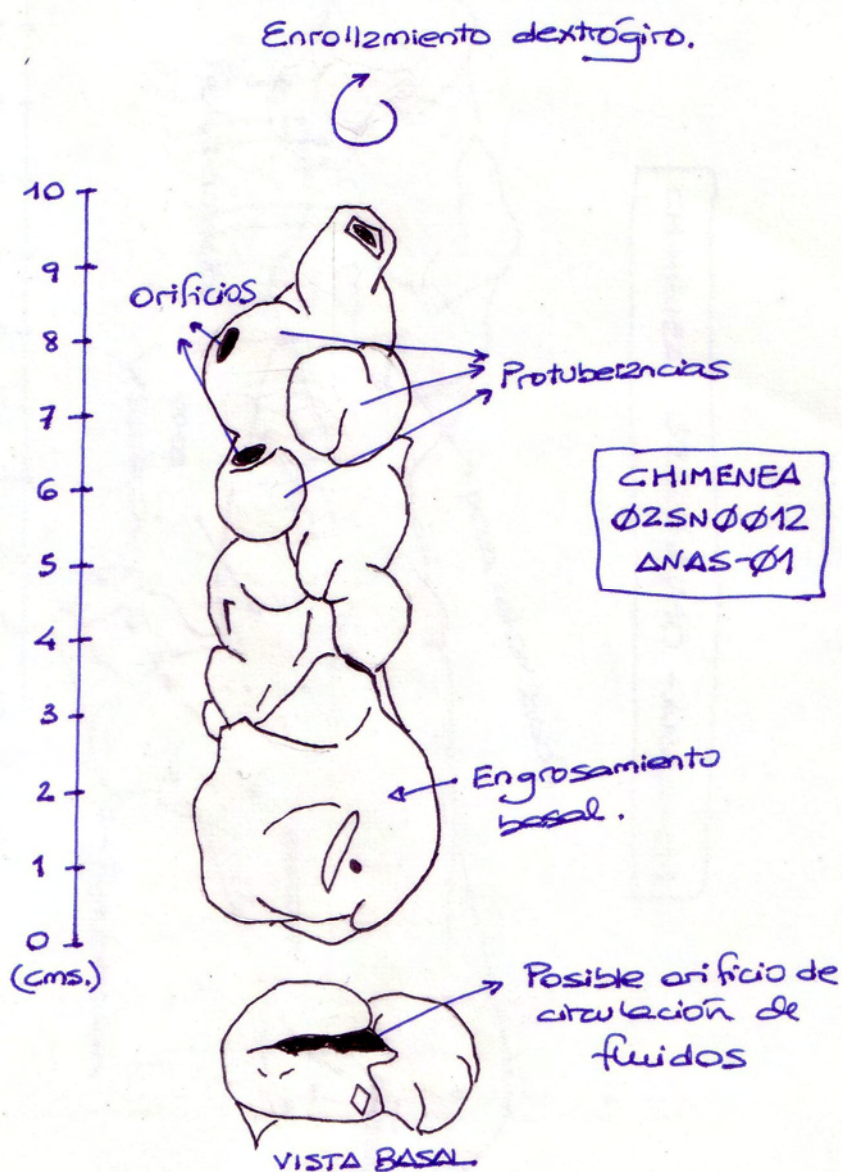
Grietas y cicatrices de fractura: Poco apreciables

Descripción general y otros:

Es interesante la morfología de esta chimenea que se ha formado, aparentemente, por un crecimiento helicoidal con engrosamientos y protuberancias a lo largo de un eje principal y con sentido dextrógiro. Las secciones trasversales pueden ser interesantes para ver el interior de los engrosamientos y buscar señales de escape de fluidos.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2001/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 2

Unidad volcánica o fisiográfica: Cornide

Situación: 36°06,48'N / 7°36,93'O

Muestra: sin numerar

Identificador largo de muestra: ANAS-2001-DA02-MSN-N0013

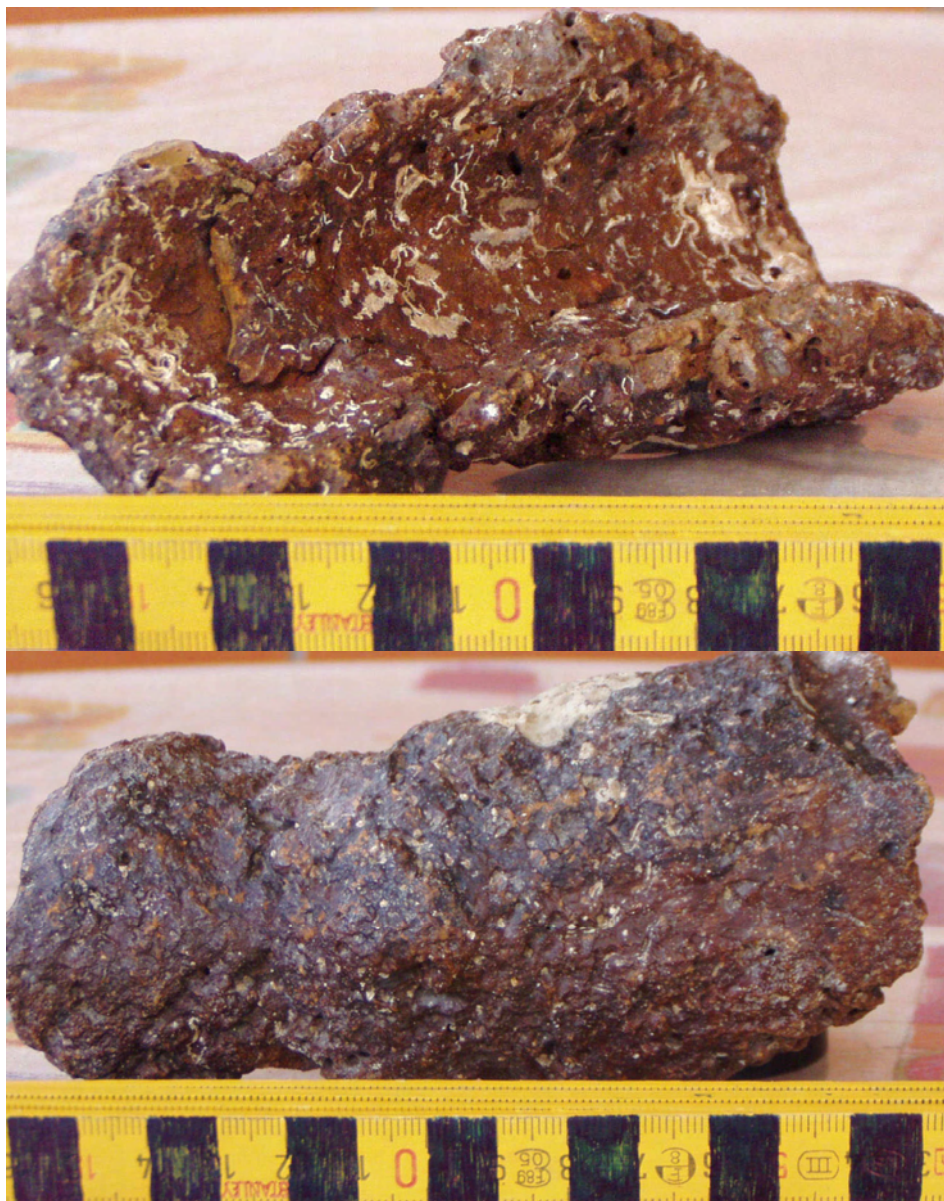
Identificador corto de muestra: 02SN0013-AN01

Alias: Teja

Peso: 460 gramos

Ubicación: Centro de Astrobiología CSIC/INTA

Fotos:



VISTAS LONGITUDINALES, con giro de 180° de una respecto a la otra. FOTO SUPERIOR. Se aprecia el relleno interno con rotura de las paredes externas haciendo posible observar el interior de la chimenea. FOTO INFERIOR. Se aprecia la superficie externa de la chimenea con la ausencia casi total de vesículas así como de bioturbación y colonización.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular (fragmento)

Tipo chimenea: recta

Conducto:

Protuberancias: Algunas poco pronunciadas

Conductos secundarios: Ninguno

Conducto principal: Uno en posición central

Medidas (conducto principal):

| | |
|--|----------|
| Longitud: | 15 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 6 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 7 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 4,5 cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | 4,5 cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | 0,75 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 1-1,5 cm |

Comentarios:

Se trata de un fragmento de una chimenea de mayor tamaño con forma tubular cilíndrica y estrechamiento progresivo desde la base hasta la zona apical. Solo destacar el engrosamiento de la pared en la parte basal (supuesta), las protuberancias de pequeño tamaño de la pared externa y la formación de las paredes por varias capas concéntricas.

Superficie externa:**Comentarios:**

La característica más importante de la superficie externa es la presencia de vesículas en el interior de las paredes, con disminución de la densidad de vesiculación en zonas externas e internas. Algunas manchas de lodo de gran tamaño nos hacen suponer la permanencia de la muestra durante bastante tiempo sobre el fondo marino (aunque no enterrada).

Color chimenea: Marrón oscuro

Color relleno interno: -

Vesiculación: Significativa en el interior de las paredes y menor en la superficie externa. Las vesículas son de tamaños entre 1 y 3 mm, con alguno de tamaño mayor que podría tener continuidad hasta el interior del conducto

Puntuación: Poco apreciable

Bioturbación: Bastante apreciable

Colonización: Apreciable, algunos serpúlidos e incrustantes, incluso algunos corales y bivalvos de pequeño tamaño

Grietas y cicatrices de fractura: Destacan las de desarrollo concéntrico por separación de capas de las paredes

Superficie interna:**Comentarios:**

En esta muestra es bastante visible la superficie interna, con presencia de mayor densidad de vesículas que en la parte externa, fracturas de desarrollo longitudinal y concéntrico, la colonización más abundante y color más claro.

Color chimenea: Marrón claro

Vesiculación: Mayor densidad que en superficie externa y con tamaños de vesículas similares, con mayor abundancia de las de menor tamaño

Puntuación: Apreciable

Bioturbación: Bastante apreciable

Colonización: Apreciable, algunos serpúlidos e incrustantes, incluso algunos corales y bivalvos de pequeño tamaño

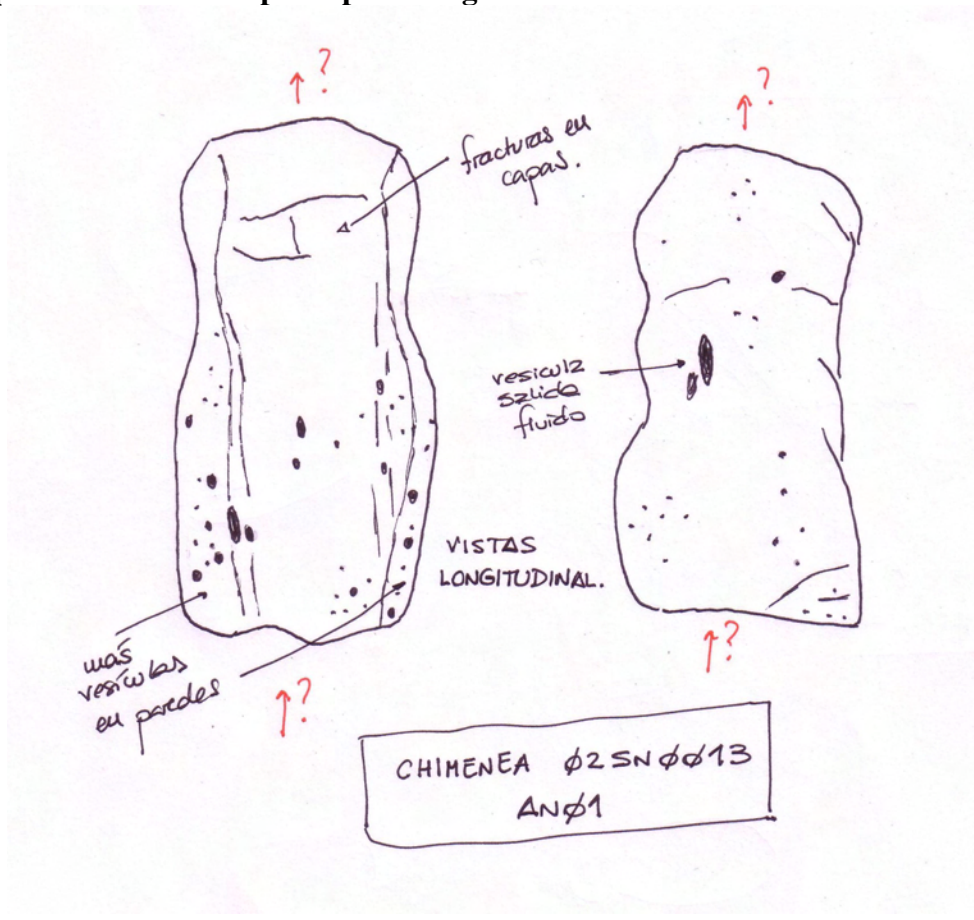
Grietas y cicatrices de fractura: Destacan las de desarrollo longitudinal y concéntrico por separación de capas de las paredes

Descripción general y otros:

Aunque se trata de un fragmento de chimenea, se pueden observar a simple vista aspecto de la superficie externa e interna. Destaca su color y peso, que hacen pensar que se trata de una chimenea muy mineralizada. La separación de las paredes en capas concéntricas hace pensar en una formación de las paredes por acreción de capas en diferentes estadios de circulación de fluidos por el interior. El gran tamaño del conducto con respecto a las dimensiones de paredes y chimenea hace pensar en gran velocidad de expulsión de gases y fluidos.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2001/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 2

Unidad volcánica o fisiográfica: Cornide

Situación: 36°06,48'N / 7°36,93'O

Muestra: sin numerar

Identificador largo de muestra: ANAS-2001-DA02-MSN-N0014

Identificador corto de muestra: 02SN0014-AN01

Alias: Diosa de la fertilidad

Peso: 235 gramos

Ubicación: Departamento de Cristalografía y Mineralogía UCM

Fotos:



VISTAS LONGITUDINALES. Se aprecian las manchas de lodo del fondo marino, las protuberancias y la ligera torsión helicoidal en el desarrollo del conducto, además de los rasgos de la superficie externa, con la presencia de vesículas y rugosidad.



VISTAS BASAL (IZQUIERDA) y APICAL (DERECHA) donde se aprecia la ausencia de orificios de salida y la tendencia al enrollamiento de la chimenea, junto con la presencia de varias vesículas.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular

Tipo chimenea: recta ligeramente helicoidal dextrógira

Conducto:

Protuberancias: Bastantes, muy destacables

Conductos secundarios: Ninguno

Conducto principal: No es posible distinguir el agujero principal, pero en la vista apical se pueden distinguir paredes con relleno del conducto central por material similar a las paredes

Medidas (conducto principal):

| | |
|--|--------------|
| Longitud: | 11,09 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 3,68-2,18 cm |
| Diámetro externo, zona media: | 5,54-3,68 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 3,27-2,31 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | - cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | - cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | 0,91 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | - cm |

Comentarios:

Se trata de una chimenea de pequeño tamaño sin agujero principal pero con la presencia de gran número de protuberancias a lo largo de todo el conducto que pudieron ser antiguos orificios taponados por donde circulaban los fluidos. Parece faltarle la parte superior y la inferior, debido a las evidencias de rotura que presenta. Se intuye un ligero desarrollo helicoidal pero habría que confirmarlo en sucesivas observaciones.

Superficie externa:

Comentarios:

La característica más importante de la superficie externa es la presencia de manchas de lodo del fondo marino, la presencia de protuberancias y la poca densidad de vesiculación, aunque el tamaño de las vesículas es significativo.

Color chimenea: Marrón oscuro

Color relleno interno: -

Vesiculación: Poca densidad pero con tamaños de vesículas de hasta 4 mm

Puntuación: Poco apreciable

Bioturbación: Poco apreciable

Colonización: Apreciable, algunos serpúlidos

Grietas y cicatrices de fractura: Poco apreciable

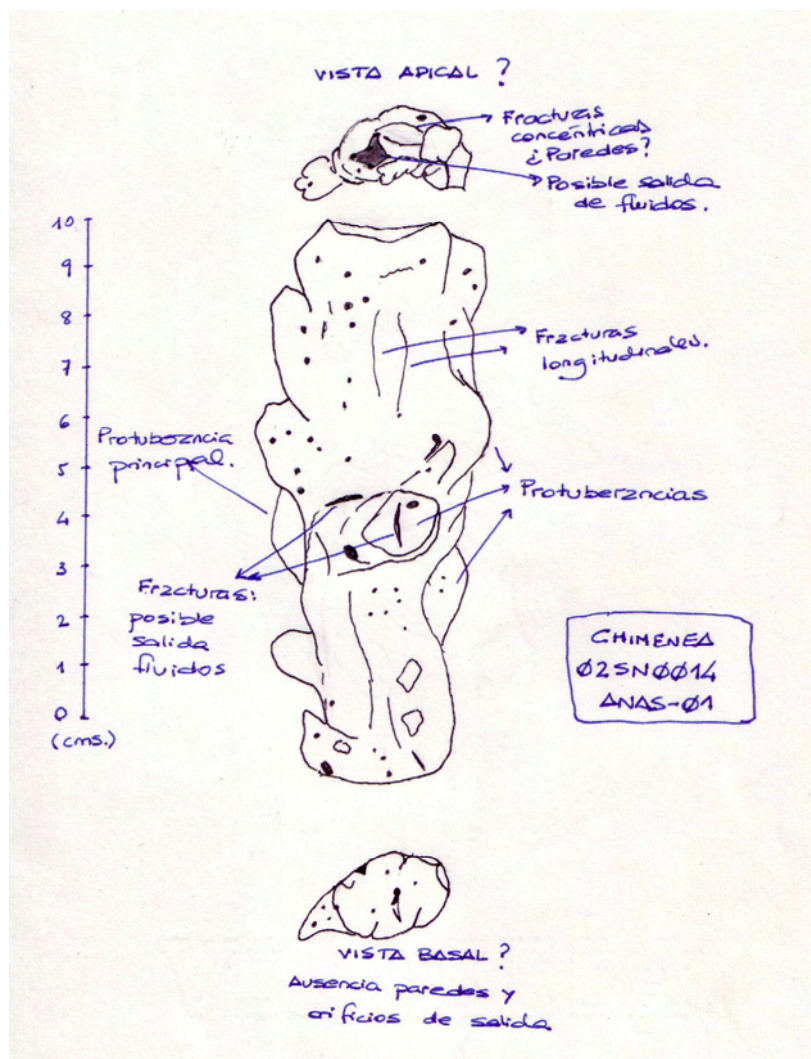
Superficie interna:

Descripción general y otros:

No se trata de una chimenea en el sentido estricto pero presenta evidencias de desarrollo vertical con engrosamientos de desarrollo progresivo a lo largo del conducto que podrían representar antiguas salidas de fluidos. Puede ser interesante observar en el interior la conexión de algunas vesículas para confirmar esta idea. También destacar un posible desarrollo helicoidal.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2001/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 2

Unidad volcánica o fisiográfica: Cornide

Situación: 36°06,48'N / 7°36,93'O

Muestra: sin numerar

Identificador largo de muestra: ANAS-2001-DA02-MSN-N0015

Identificador corto de muestra: 02SN0015-AN01

Alias: Encina

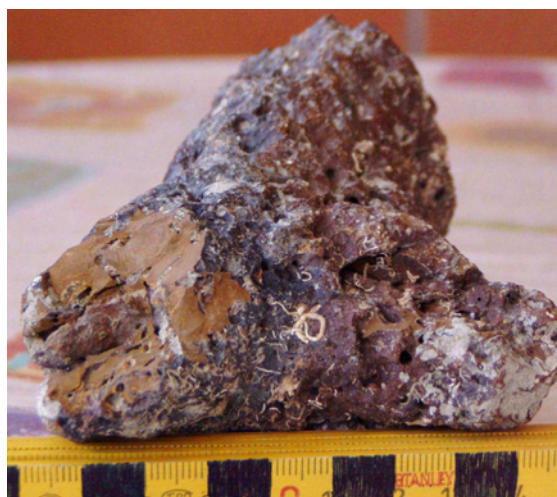
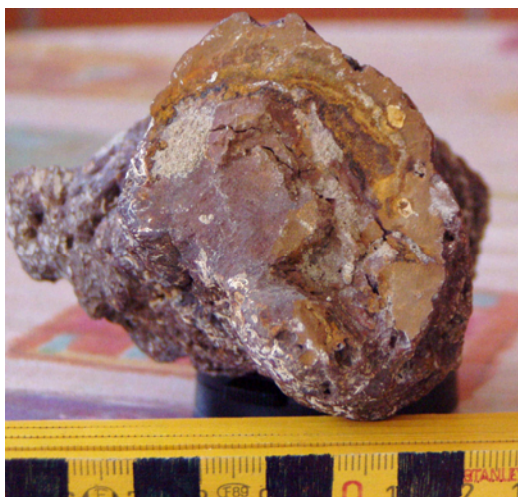
Peso: 575 gramos

Ubicación: Departamento de Cristalografía y Mineralogía UCM

Fotos:



VISTAS LONGITUDINALES, con giro de 180° de una respecto a la otra. IZQUIERDA. Se aprecia la rotura de la parte inferior con la sección donde se pueden ver los diferentes colores de oxidación que presentan pared y relleno interno. También destaca el color de la superficie externa y la vesiculación, mucho mayor que en la vista de la DERECHA donde se aprecian manchas grisáceas de lodo, pocas vesículas y colores menos oscuros.



VISTAS BASAL (IZQUIERDA) y APICAL (DERECHA). Se aprecia la ausencia de orificios de salida y la tendencia al enrollamiento de la chimenea. En la apical, además, se aprecia el detalle de uno de los dos conductos y en la basal las líneas concéntricas de oxidación.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular bifurcada

Tipo chimenea: recta deformada

Conducto:

Protuberancias: ninguna

Conductos secundarios: ninguno

Conductos principales: dos de sección circular rellenos

Medidas (conducto principal):

| | |
|--|------------|
| Longitud: | 13,5 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 4 y 4,5 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 6 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 1,5 cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | 3 cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | 1,5-2 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 1,5 cm |

Comentarios:

Destaca la bifurcación del conducto principal en dos conductos en la parte superior. El conducto principal está relleno con material de color más oscuro que las paredes. La parte inferior presenta una rotura del eje principal de la chimenea donde se aprecian los cortes de las paredes y del relleno interno. La parte superior presenta también rotura en uno de sus extremos con características parecidas al inferior en cuanto a colores de pared y relleno. El otro extremo superior no presenta roturas y no es visible el relleno interno.

Superficie externa:

Comentarios:

Superficie rugosa con distribución irregular de la vesiculación, coloración y fracturación

Color chimenea: Marrón oscuro violáceo con manchas grisáceas de lodo en un lateral

Color relleno interno: Marrón oscuro

Vesiculación: Distribución irregular, con más abundancia en uno de los laterales. Las vesículas son de sección circular y elipsoidal, la mayoría de pequeño diámetro (2 mm) aunque las encontramos de hasta 7 mm. En las secciones de las paredes y relleno interno no se aprecian vesículas, salvo en la parte superior donde son visibles algunas de pequeño tamaño

Puntuación: Poco apreciable

Bioturbación: Poco apreciable

Colonización: Poco apreciable en uno de los laterales y muy apreciable (serpúlidos) en la contraria, coincidiendo con las manchas grisáceas de lodo y la mayor densidad de vesiculación, lo que nos permite pensar en una posición de reposo de la chimenea sobre el fondo marino sobre este lateral

Fracturas: Destacan algunas fracturas de desarrollo longitudinal que le dan un aspecto a la chimenea de enrollamiento de la pared sobre el interior o también pueden deberse a rotura de la pared externa dejando el relleno interno visible sobre el lateral de la chimenea. También se pueden ver algunas fracturas concéntricas, de pequeño tamaño, en los extremos inferior y superior

Superficie interna: no visible

Relleno:

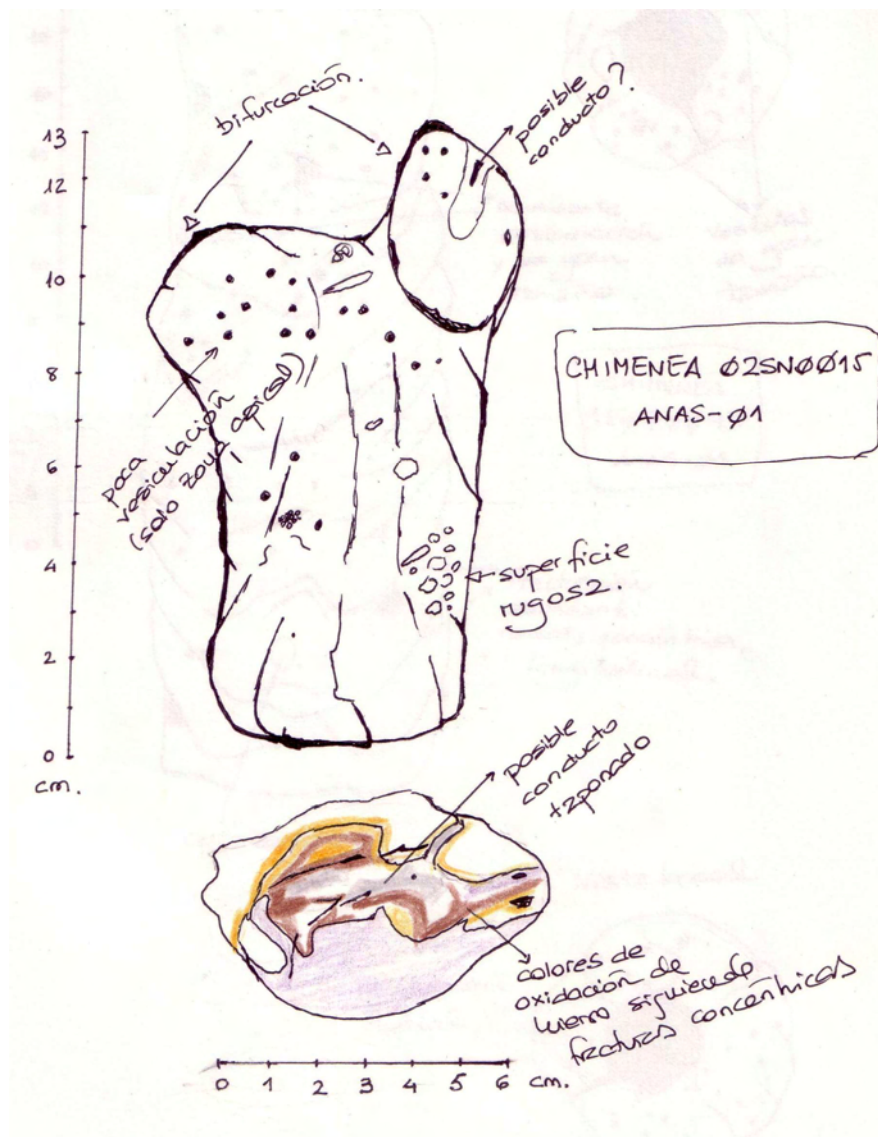
Al realizar los cortes correspondientes para obtener láminas delgadas pulidas, se observa un posible relleno de conducto tanto en el corte transversal como el longitudinal. En el transversal es posible incluso que existiesen dos conductos taponados con material ligeramente diferente al resto (más oscuro) lo cual deberá confirmarse en las observaciones con microscopio óptico. El conducto de mayor tamaño está delimitado por fracturas concéntricas y el de mayor tamaño por diferentes composiciones (puede existir correspondencia entre estos dos conductos taponados y la bifurcación que presenta la chimenea). En el corte longitudinal, se observa de nuevo el mismo material rellenando el conducto en posición central y la delimitación de las fracturas sobre el conducto.

Descripción general y otros:

Destaca la bifurcación del conducto y el relleno del interior con material aparentemente distinto a las paredes. En sección inferior destaca la oxidación a tonos amarillentos de la pared externa y a tonos más rojizos del relleno. Las secciones transversales nos pueden ampliar la información sobre esta diferencia como de hecho a ocurrido al efectuar los cortes pudiendo incluso llegar a apreciarse dos posibles conductos correspondientes a cada una de las bifurcaciones. En secciones longitudinales también podemos obtener información de la bifurcación y del relleno de los conductos.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2001/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 2

Unidad volcánica o fisiográfica: Cornide

Situación: 36°06,48'N / 7°36,93'O

Muestra: sin numerar

Identificador largo de muestra: ANAS-2001-DA02-MSN-N0016

Identificador corto de muestra: 02SN0016-AN01

Alias: Ballena saltando

Peso: 1250 gramos

Ubicación: Departamento de Cristalografía y Mineralogía UCM

Fotos:



VISTAS LONGITUDINALES, con giro de 180° de una respecto a la otra. FOTO SUPERIOR. Se aprecia la rotura que han sufrido las paredes de la chimenea y el hueco originado donde se ve el conducto interior. Además, se puede observar la sección de la pared y la vesiculación de la superficie externa. **FOTO INFERIOR.** Además de la vesiculación de la superficie externa, también se observan algunas de las fracturas de desarrollo longitudinal así como la torsión que ha experimentado la chimenea durante o después de su formación.



VISTAS BASAL (IZQUIERDA) y APICAL (DERECHA). Se aprecia la tendencia al enrollamiento de la chimenea y el posible conducto de circulación de fluidos. También se aprecian las fracturas radiales y la vesiculación más abundante en la parte apical.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular

Tipo chimenea: curvada-helicoidal dextrógira

Conducto:

Protuberancias: una, hacia la mitad

Conductos secundarios: ninguno

Conductos principales: uno de sección circular

Medidas (conducto principal):

| | |
|--|------------|
| Longitud: | 22 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 5,7 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 7,8 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 1 cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | 1,2 cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | 2,5 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 2,9-3,6 cm |

Comentarios:

Destaca la curvatura del conducto principal, con desarrollo helicoidal dextrógira. El conducto interno queda a la luz por rotura de la pared en la zona inferior. Durante el recorrido que queda visible no se reconocen conductos secundarios.

La parte inferior de la chimenea presenta aspecto de haberse roto de un eje principal. La parte superior presenta algunas muestras de roturas pero de poca importancia, lo que parece indicar que representa el extremo apical de la chimenea.

Superficie externa:

Comentarios:

La característica más destacable es la irregularidad de la superficie, con presencia gran cantidad de vesículas sobre todo en el extremo apical y rugosidad a lo largo de toda la superficie. Además, destaca el color oscuro y las fracturas longitudinales y radiales.

Color chimenea: Marrón oscuro violáceo-granate

Color relleno interno: -

Vesiculación: Mucha. Mayor concentración en la parte apical. En las paredes quedan visibles vesículas con continuidad hacia el interior. También a lo largo del conducto se puede distinguir la vesiculación abundante. En algunos casos las vesículas se disponen de manera paralela a fracturas longitudinales

Puntuación: característica de la chimenea

Bioturbación: Poco apreciable

Colonización: Muy apreciable. Serpúlidos, briozoos y algún trozo de concha de bivalvo

Grietas y cicatrices de fractura: Muy destacables, sobre todo una fractura paralela al conducto principal y que separa las paredes de la chimenea, y otras fracturas de desarrollo longitudinal. También radiales en la base de la chimenea

Superficie interna:

Comentarios:

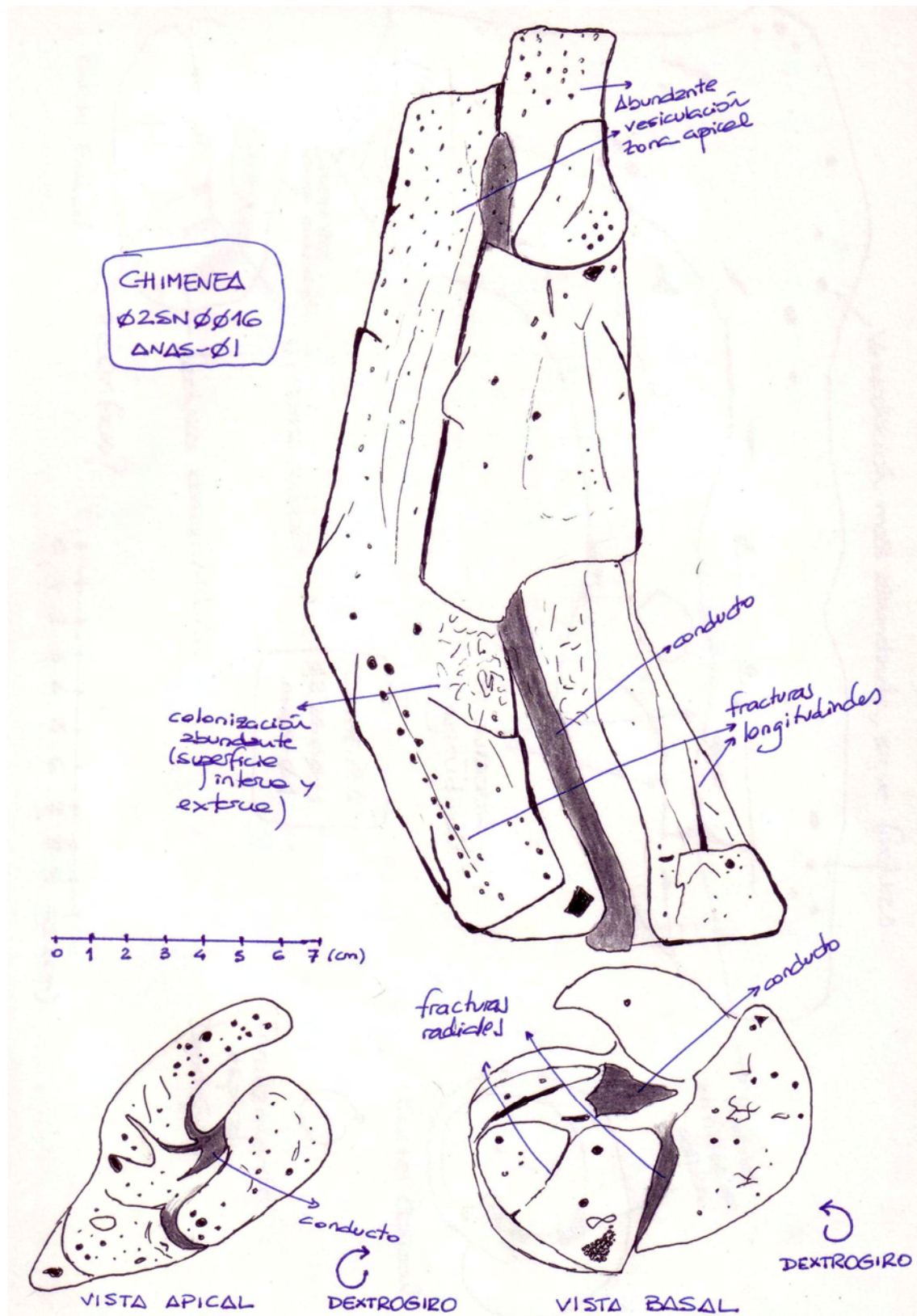
Con características parecidas a la superficie externa en cuanto a densidad de vesiculación, destaca la presencia de conexión entre vesículas formando conductos paralelos al principal. También presenta mucha colonización de organismos del fondo oceánico

Descripción general y otros:

Esta chimenea es muy interesante ya que algunos aspectos son directamente visibles como el enrollamiento a modo de pergamino, el posible crecimiento helicoidal y las características del interior del conducto. Además, la rotura de las paredes deja ver el interior de las mismas con cortes de porosidad además de fracturas internas. La presencia de un posible antiguo conducto taponado aumenta el interés de estudio de esta muestra, añadiendo más datos a los procesos de formación, como podría ser la formación a partir de un núcleo interno previamente formado y enrollamiento de las paredes de la chimenea a su alrededor con desarrollo helicoidal dextrógiro.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2001/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 2

Unidad volcánica o fisiográfica: Cornide

Situación: 36°06,48'N / 7°36,93'O

Muestra: sin numerar

Identificador largo de muestra: ANAS-2001-DA02-MSN-N0017

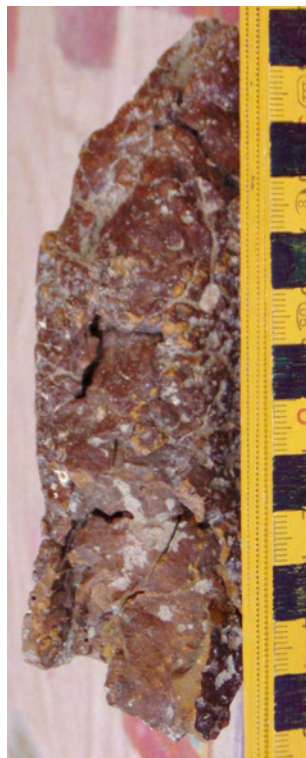
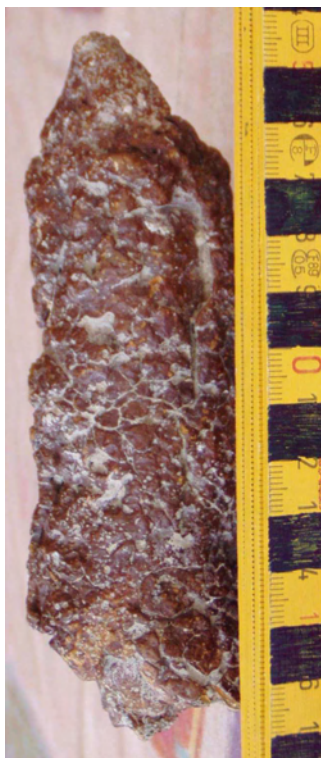
Identificador corto de muestra: 02SN0017-AN01

Alias: Lapicero

Peso: 350 gramos

Ubicación: Departamento de Cristalografía y Mineralogía UCM

Fotos:



VISTAS LONGITUDINALES, con giro de 180° de una respecto a la otra. IZQUIERDA. Se aprecia la rugosidad de la superficie externa con la ausencia casi total de vesículas así como de bioturbación y colonización. DERECHA. Se aprecian las paredes externas con roturas concéntricas que dejan ver otras más internas. Destacan las fracturas y la ausencia de vesiculación.



VISTAS BASAL (IZQUIERDA) y APICAL (DERECHA). Destaca la presencia de orificio de entrada pero también la ausencia de orificios de salida, así como las fracturas concéntricas.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular, cónico en el extremo superior

Tipo chimenea: recta, ligeramente helicoidal dextrógira

Conducto:

Protuberancias: Ninguna

Conductos secundarios: Ninguno

Conducto principal: Posición central, ligeramente desplazado hacia la pared

Medidas (conducto principal):

| | |
|--|----------|
| Longitud: | 14,5 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 3,5 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 5 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | - cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | 1,5 cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | 1,5 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 1-2,5 cm |

Comentarios:

Se trata de un fragmento de una chimenea de mayor tamaño, aunque parece que se conserva la parte superior de la misma acabada en forma cónica. Destaca la presencia de conducto en la parte inferior, aunque no así en la superior donde se ha llegado a cerrar. Las paredes parecen estar formadas por capas concéntricas y se puede llegar a intuir un crecimiento helicoidal dextrógiro. La parte inferior muestra signos de rotura de una base principal. No hay engrosamientos destacables ni conductos secundarios.

Superficie externa:**Comentarios:**

La característica más importante de la superficie externa es la ausencia casi completa de vesículas. Por otro lado, si se observan señales de estallido de escape de gas y un reticulado, formado por huellas de dilatación, posiblemente por enfriamiento durante el contacto con el fondo marino.

Color chimenea: Marrón claro

Color relleno interno: -

Vesiculación: Muy poco significativa, con la presencia de vesículas aisladas por la superficie externas. Los tamaños oscilan entre 1 y 3 mm

Puntuación: Poco apreciable

Bioturbación: Poco apreciable

Colonización: Poco apreciable, salvo algunos serpúlidos

Grietas y cicatrices de fractura: Fracturas entre capas de las paredes, algunas fracturas de desarrollo longitudinal y otras concéntricas producto de la formación de las paredes mediante enrollamiento a modo de pergamino

Relleno:

Al realizar los cortes para obtener láminas delgadas pulidas se observa claramente la disposición interna de la chimenea, formada por enrollamiento a

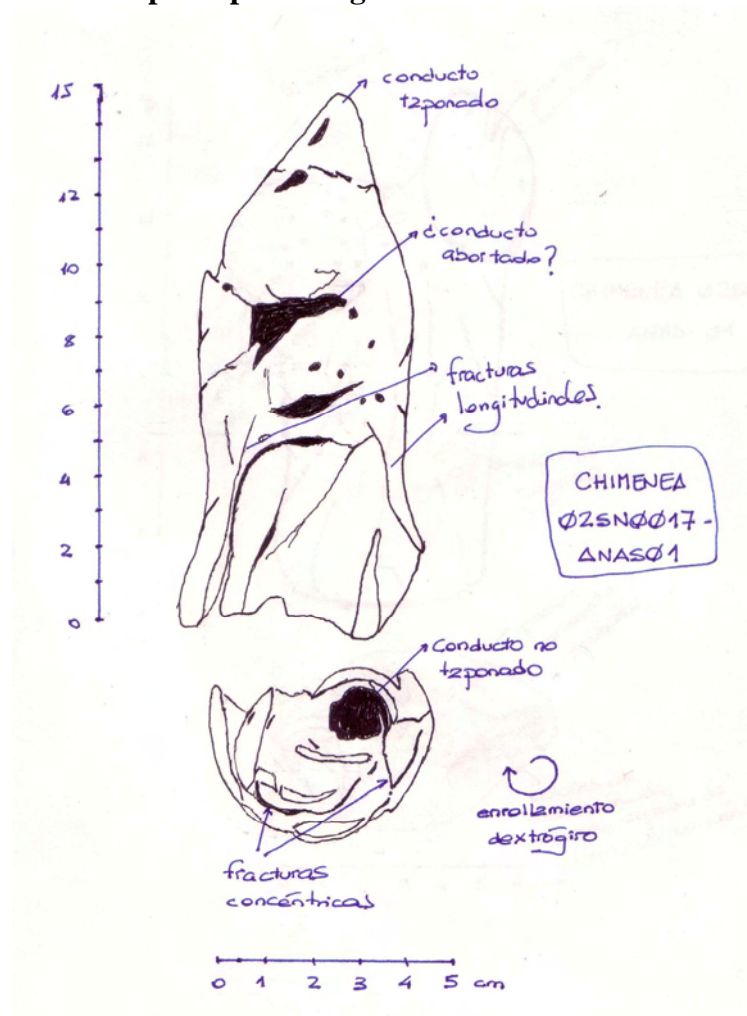
modo de pergamino (dextrógiro) de material similar al de las paredes con el conducto de circulación de fluidos en el interior. Muchas fracturas concéntricas delimitan las capas de enrollamiento. Se aprecia un posible material que sería el relleno del conducto con colores ligeramente más oscuro. Por otro lado, se aprecia un posible nuevo conducto no relleno delimitado por fracturas longitudinales y concéntricas (corte longitudinal) con taponamiento de la salida al exterior.

Descripción general y otros:

Es interesante el enrollamiento a modo de pergamino de las paredes que sigue un sentido dextrógiro. Aunque es evidente la presencia de conducto interno, aunque por lo comprobado en el corte longitudinal podría ser dos. También es evidente el taponamiento de este en la parte superior, producto, a lo mejor, del colapso de la chimenea. Con el estudio de la sección trasversal se podrá comprobar la disposición de las capas que formaron la chimenea por enrollamiento a modo de pergamino, así como las posibles variaciones longitudinales para deducir los cambios producidos durante el crecimiento de la chimenea (¿abandono de conducto, relleno del mismo y formación de uno nuevo?)

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2001/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 18

Unidad volcánica o fisiográfica: Fila de Hormigas

Situación: 36°09,29'N / 7°32,89'O

Muestra: 22

Identificador largo de muestra: ANAS-2001-DA18-M22-N0018

Identificador corto de muestra: 18220018-AN01

Alias: Hocico

Peso: 475 gramos

Ubicación: Departamento de Cristalografía y Mineralogía UCM

Fotos:



VISTAS LONGITUDINALES, con giro de 180° de una respecto a la otra. FOTO SUPERIOR. Se aprecian los engrosamientos y el desarrollo helicoidal de la chimenea. También se observan los dos agujeros en la parte basal. FOTO INFERIOR. Se aprecia la terminación cónica de la chimenea con la falta de continuidad de uno de los dos agujeros.



VISTAS BASAL (IZQUIERDA) y APICAL (DERECHA). Se observan los dos agujeros semi-rellenos.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular, ligeramente cónica en la parte superior

Tipo chimenea: recta ligeramente helicoidal dextrógira

Conducto:

Protuberancias: Destacables en la parte superior

Conductos secundarios: Ninguno

Conducto principal: Dos en posición central. Uno de ellos taponado y otro algo relleno pero con conservación del mismo

Medidas (conducto principal):

| | |
|--|---|
| Longitud: | 20 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 2 cm |
| Diámetro externo, zona central: | 4 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 5 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 1,2 cm (solo se conserva el conducto no taponado) |
| Diámetro interno zona central: | 1,3 cm el conducto no taponado y 1 cm el taponado |
| Diámetro interno, zona inferior: | 1 cm el conducto no taponado y 0,6 cm el taponado |
| Espesor de la pared, zona superior: | 0,5 y 0,5 cm |
| Espesor de la pared, zona central: | 0,8, 0,7 y 0,6 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 1, 1 y 1,1 cm |

Comentarios:

Lo que más destaca de la chimenea es la presencia de dos conductos, bien visibles en vista basal, con relleno y taponamiento de uno de ellos y con relleno parcial del otro en la parte superior. También destaca el enrollamiento de la chimenea, supuesto por la forma de la pared externa (ver fotos y esquema). En la parte superior se produce un estrechamiento progresivo que le confiere una morfología cónica. Signos de rotura en la parte basal, no así en la apical. Destaca un engrosamiento en la parte media-superior, aunque se observa un ensanchamiento de los conductos hacia la zona superior y estrechamiento de las

paredes (ver esquema). En la parte superior no se conserva el conducto taponado debido seguramente a rotura o desprendimiento de la parte que falta.

Superficie externa:

Comentarios:

La característica más importante de la superficie externa es la presencia de lodo del fondo marino, lo que le confiere un aspecto grisáceo. Se someterá a la muestra a un lavado con agua dulce para tratar de dejar visibles algunas muestras de la superficie externa. La vesiculación es abundante en una de las caras longitudinales de la chimenea, aunque no es muy penetrativa. En la otra cara la vesiculación es escasa con presencia de algunos orificios de tamaño destacable.

Color chimenea: Marrón violáceo

Color relleno interno: Marrón violáceo

Vesiculación: Significativa en una parte de la pared externa y casi ausente en la parte contraria. Destaca en esta parte, la presencia de agujeros de mayor tamaño que pueden llegar a penetrar hasta alguno de los conductos

Puntuación: Poco apreciable

Bioturbación: Poco apreciable

Colonización: Apreciable con presencia de serpúlidos y otros incrustantes

Grietas y cicatrices de fractura: Poco apreciables

Relleno:

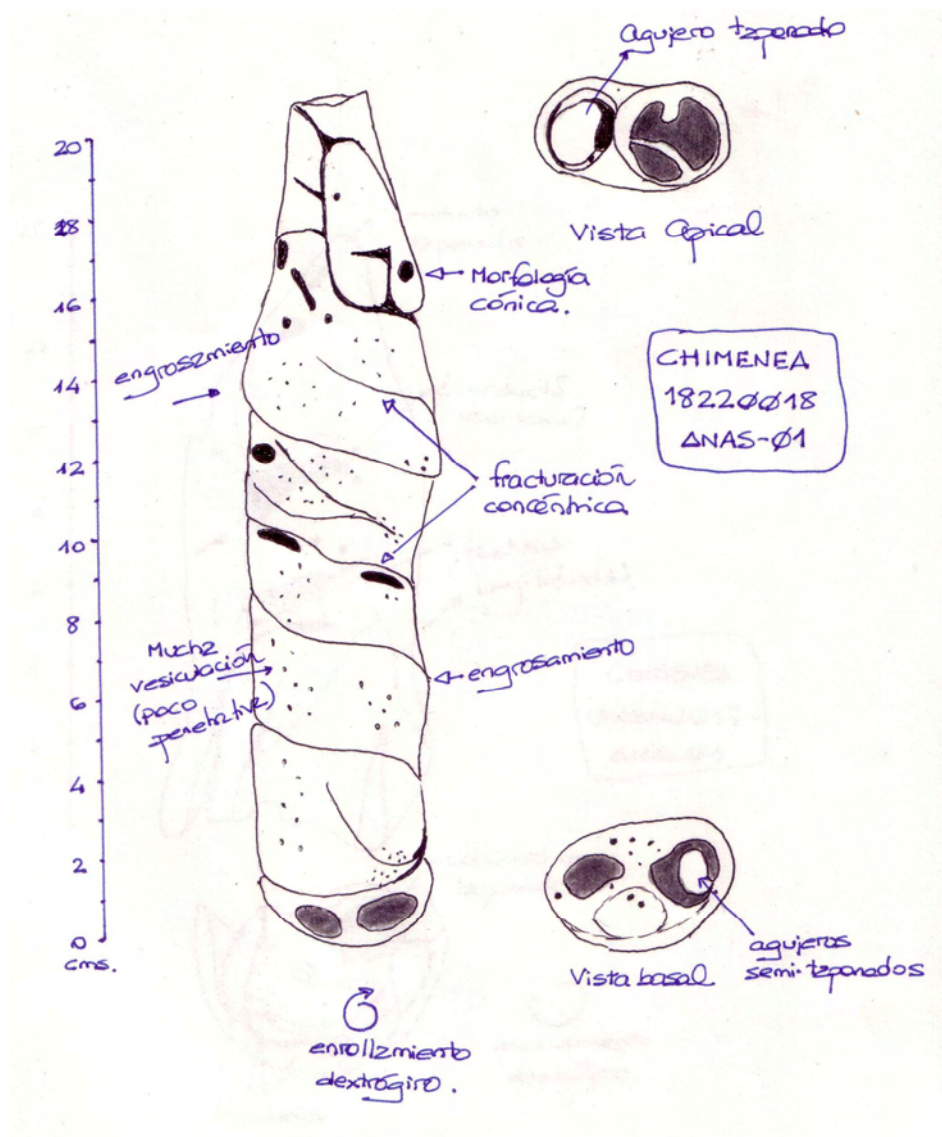
Uno de los conductos se encuentra totalmente relleno y taponado por material más blando que las paredes. Problemas al realizar las láminas porque el material se deshace al cortar y pulir (falta por confirmarlo con las láminas terminadas). El tono es más claro que las paredes (parece que por menor contenido en hierro), sin apenas vesiculación y a falta de buscar texturas que indiquen fluidez del material.

Descripción general y otros:

Interesante la presencia de doble conducto con taponamiento de uno de ellos. El pequeño tamaño de la muestra, la supuesta mineralización y el enrollamiento de la pared externa, hacen de esta chimenea un ejemplar bastante interesante para realizar observaciones pormenorizadas. Aunque los conductos parecen que siguen una disposición recta, las paredes parecen seguir patrones helicoidales en torno a un eje formado por los dos conductos. Las manchas grises de lodo y la ausencia de cicatrices frescas hacen suponer que la chimenea permaneció bastante tiempo enterrada, tiempo durante el cual pudo sufrir erosión, alteración, etc.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2001/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 18

Unidad volcánica o fisiográfica: Fila de Hormigas

Situación: 36°09,29'N / 7°32,89'O

Muestra: Sin numerar

Identificador largo de muestra: ANAS-2001-DA18-MSN-N0019

Identificador corto de muestra: 18SN0019-AN01

Alias: Nike

Peso: 175 gramos

Ubicación: Centro de Astrobiología CSIC/INTA

Fotos:



VISTA LONGITUDINAL. Se aprecia el posible agujero por donde circularon los fluidos y los dos posibles conductos.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular, ligeramente cónica en la parte superior

Tipo chimenea: recta ligeramente helicoidal dextrógira

Conducto:

Protuberancias: Destacables en la parte superior

Conductos secundarios: Ninguno

Conducto principal: Dos en posición central, con posible fusión a uno solo o taponamiento de uno de ellos

Medidas (conducto principal):

| | |
|---|--------|
| Longitud: | 20 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 2 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 4 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 1,3 cm |

| | |
|--|-----------------------------|
| Diámetro interno, zona inferior: | 3 cm (1,3 cm cada conducto) |
| Espesor de la pared, zona superior: | 0,35 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 0,7 cm |

Comentarios:

Destaca la presencia de dos conductos sin agujero de salida

Superficie externa:**Comentarios:**

La característica más importante de la superficie externa es la presencia de lodo del fondo marino, lo que le confiere un aspecto grisáceo. Se someterá a la muestra a un lavado con agua dulce para tratar de dejar visibles algunas muestras de la superficie externa. La vesiculación es abundante en una de las caras longitudinales de la chimenea, aunque no es muy penetrativa. En la otra cara la vesiculación es escasa con presencia de algunos orificios de tamaño destacable.

Color chimenea: Marrón violáceo

Color relleno interno: Marrón violáceo

Vesiculación: Significativa en una parte de la pared externa y casi ausente en la parte contraria. Destaca en esta parte, la presencia de agujeros de mayor tamaño que pueden llegar a penetrar hasta alguno de los conductos

Puntuación: Poco apreciable

Bioturbación: Poco apreciable

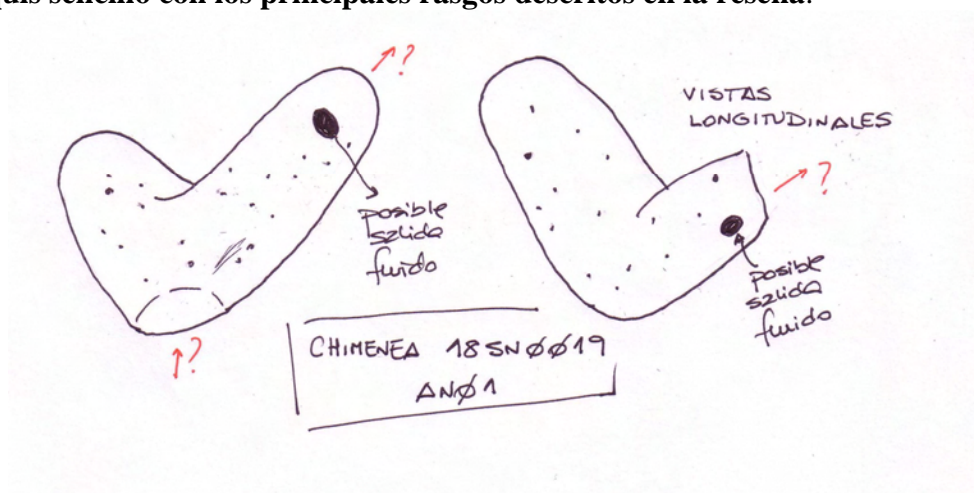
Colonización: Apreciable con presencia de serpúlidos y otros incrustantes

Grietas y cicatrices de fractura: Poco apreciables

Superficie interna:**Descripción general y otros:**

Chimenea de pequeño tamaño con posible doble conducto y colores claros como el resto de chimeneas de la draga 18.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:

Campaña: ANASTASYA 2001/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 18

Unidad volcánica o fisiográfica: Fila de Hormigas

Situación: 36°09,29'N / 7°32,89'O

Muestra: Sin numerar

Identificador largo de muestra: ANAS-2001-DA18-MSN-N0020

Identificador corto de muestra: 18SN0020-AN01

Alias: Anillo

Peso: 50 gramos

Ubicación: Departamento de Cristalografía y Mineralogía UCM

Fotos:



IZQUIERDA (VISTA LONGITUDINAL). Se aprecia la rotura de las paredes y la superficie externa con colores claros y ausencia de vesiculación. DERECHA (VISTA TRASVERSAL). Se aprecian las paredes de las chimeneas.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular

Tipo chimenea: recta

Conducto:

Protuberancias: No

Conductos secundarios: Ninguno

Conducto principal: Bien definido en posición central ligeramente desplazado

Medidas (conducto principal):

| | |
|--|---------|
| Longitud: | 4,03 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 3,5 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 3,96 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 2,02 cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | 1,81 cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | 1.11 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 1,29 cm |

Comentarios:

Pieza de pequeño tamaño pero que tiene un orificio muy bien desarrollado

Superficie externa:**Comentarios:**

La característica más importante de la superficie externa es la presencia de lodo del fondo marino, lo que le confiere un aspecto grisáceo.

Color chimenea: Marrón claro-grisáceo

Color relleno interno: no

Vesiculación: Casi ausente. Unas pocas vesículas de pequeño tamaño (1-2 mm)

Puntuación: No

Bioturbación: Poco apreciable

Colonización: Poco apreciable

Grietas y cicatrices de fractura: Una de desarrollo longitudinal estrecha la pared y se aprecia ligeramente enrollamiento a modo de pergamino

Superficie interna:**Comentarios:**

Muy colonizada y con más vesículas que la externa.

Color chimenea: Marrón claro-grisáceo

Vesiculación: Apreciable. Vesículas de pequeño tamaño (1-2 mm)

Puntuación: No

Bioturbación: Poco apreciable

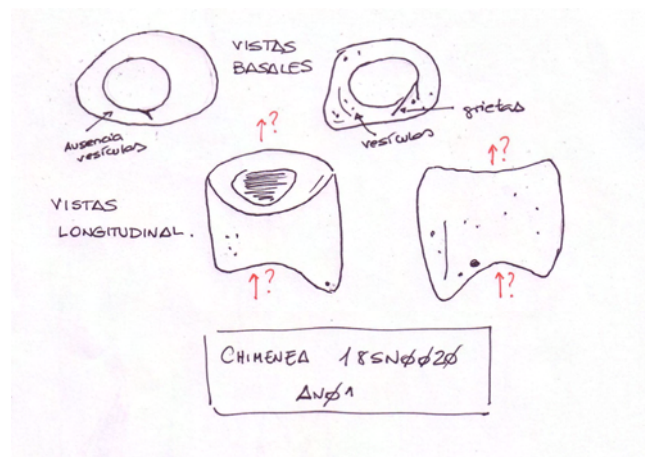
Colonización: Abundante con presencia de serpulidos y otros incrustantes

Descripción general y otros:

Pese al escaso tamaño de la muestra tiene características muy interesantes como un orificio bien marcado con respecto a las paredes de la chimenea y un posible enrollamiento a modo de pergamino.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2001/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 18

Unidad volcánica o fisiográfica: Fila de Hormigas

Situación: 36°09,29'N / 7°32,89'O

Muestra: 22

Identificador largo de muestra: ANAS-2001-DA18-M22-N0026

Identificador corto de muestra: 18220026-AN01

Alias: Morro de cerdo

Peso: 166 gramos

Ubicación: Departamento de Cristalografía y Mineralogía UCM

Fotos:



VISTAS LONGITUDINALES, con giro de 180° de una respecto a la otra. IZQUIERDA. Se aprecia la morfología general de la chimenea. DERECHA. Se aprecian tres grietas con formas alabeadas.



VISTAS BASAL (IZQUIERDA) y APICAL (DERECHA). Se aprecian los dos agujeros taponados en la base y ligeramente taponados en la parte superior.

Morfología:

Tipo morfológico: Cilíndrico, siendo de tipo tubular el conducto principal, mientras que el secundario solo posee forma tubular en la boca

Tipo chimenea: recta

Conducto:

Protuberancias: Ninguna

Conductos secundarios: Ninguno

Conducto principal: Dos en posición central, taponados en zona basal, y visibles en la zona apical

Medidas (conductos principales):**Primer conducto**

| | |
|--|--------------|
| Longitud: | 10,5 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 2,79-2,88 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 2,51-3,21 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 0,64-0,75 cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | 1,25 cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | 0,88-1,32 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 0,62-1,02 cm |

Segundo conducto

| | |
|--|--------------|
| Longitud: | 9,5 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 2,36-2,47 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 2,80 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 0,82-0,84 cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | 1,01 cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | 0,67-0,81 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 0,88-0,90 cm |

Comentarios:

La morfología externa es de tipo cilíndrico, donde al dirigirnos hacia la boca se va achatando, tomando forma ovalada. Lo que más destaca de la chimenea es la presencia de dos conductos, que se encuentran taponados por la base. El primero de ellos presenta una superficie libre de 4 cm (el resto está taponado) y es de sección tubular, aumentando el diámetro de este al dirigirnos hacia la base (en donde sigue siendo tubular, incluso más que en la boca). En cuanto al segundo podemos decir que presenta una profundidad de casi 6.6 cm (siendo este tramo de sección tubular), por lo que el taponamiento es menor que en el primero. Vemos que la base se encuentra fracturada por una de sus paredes, quedando el conducto y el relleno en contacto con la superficie externa. En ambos conductos no se observa la presencia de grietas, vesiculación, puntuación, así como la inexistencia de colonización.

No se llega a apreciar enrollamiento a modo de pergamino como otras chimeneas similares, seguramente debido a su escasa longitud, pero si se llega a apreciar cierta torsión que llega a formar pequeñas fracturas curvadas en su parte

externa. Se ha considerado parte apical en la que los conductos no están del todo taponados peor no existen otros criterios para diferenciarla de la basal.

Superficie externa:

Comentarios:

La característica más importante de la superficie externa es la gran cantidad de vesículas y porosidad de la chimenea que posiblemente se extiende al interior de la misma. La cara anterior presenta un orificio en la zona de la boca, con un diámetro máximo de 1,17 cm y una profundidad de hasta 0,55 cm Tanto esta cara como el resto de la chimenea es un poco caótica, excepto a la derecha de dicha cara, la cual se encuentra fracturada (aumentando su anchura al dirigirnos hacia la base) y a ello se asocian las vesículas de mayor tamaño de la muestra (aunque también las podemos encontrar en la misma base). En la zona de la base de dicha cara se pone en contacto con el exterior el relleno del conducto secundario.

La cara posterior presenta las tres fracturas comentadas y un surco en la zona media (a unos 4,5 cm de la base), presentando una orientación ligeramente oblicua a la chimenea y de unos 2 cm de longitud.

En la boca vemos como el tabique de separación de los dos conductos es la zona más elevada de la chimenea, el cual termina en punta, mientras que la base es más aplanada.

Color del exterior de la chimenea: Pardo y amarillo pálido

Color del interior de la chimenea: Marrón oscuro y gris

Color del relleno de la chimenea: Marrón oscuro

Vesiculación: Abundante en la cara anterior y la base

Puntuación: Escasa

Bioturbación: No apreciable

Colonización: No apreciable

Grietas y cicatrices de fractura: Aparecen tres grietas en la cara posterior; la primera a unos 2,5 cm de la boca, la cual presenta forma de “U” y con una longitud aproximada de 3 cm, la segunda se sitúa a unos 4 cm de la boca y también presenta forma de “U”, pero más alargada y achatada y de longitud parecida a la anterior, mientras que la última se sitúa en la zona de la base y con forma sinuosa (de unos 2 cm de longitud)

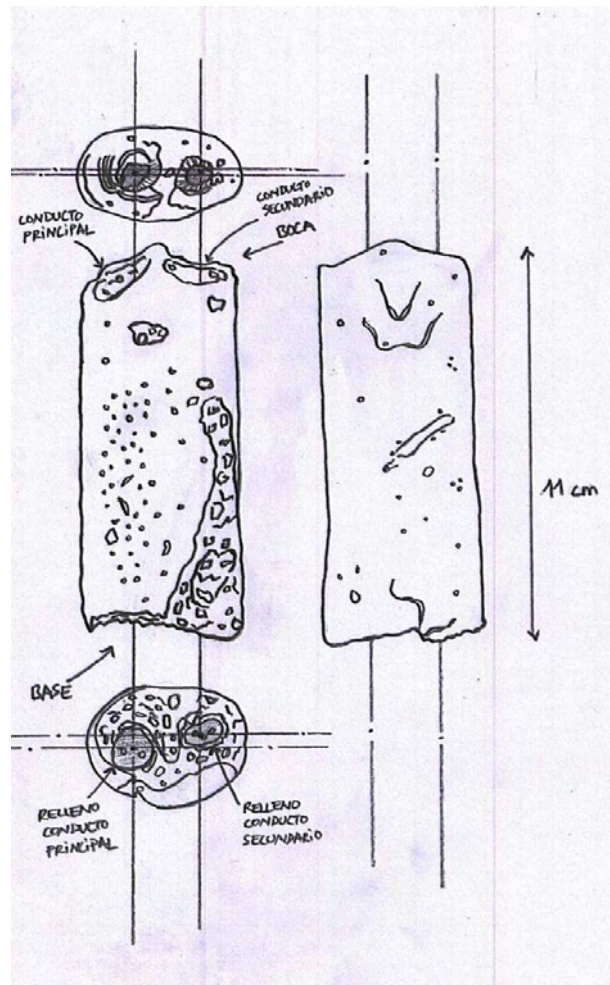
Relleno: Presenta características similares a las paredes en cuanto a colores y texturas

Descripción general y otros:

Interesante la presencia de doble conducto con taponamiento de ambos. El pequeño tamaño de la muestra y la presencia de minerales de hierro, hacen de esta chimenea un ejemplar bastante interesante para realizar observaciones pormenorizadas. La chimenea presenta signos de rotura en su parte basal por lo que podemos suponer que es un fragmento de una de mayor tamaño que podría seguir patrones helicoidales en torno a un eje formado por los dos conductos. El aspecto de la superficie interna y externa hacen suponer que la chimenea haya sufrido alteración incluso de tipo biológico.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares y Francisco Javier Pérez Outeiral (IEO)

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2001/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 15

Unidad volcánica o fisiográfica: Fila de Hormigas (CORUÑA)

Situación: 36°11,109'N / 7°32,02'O

Muestra: 07

Identificador largo de muestra: ANAS-2001-DA15-M07-N0093

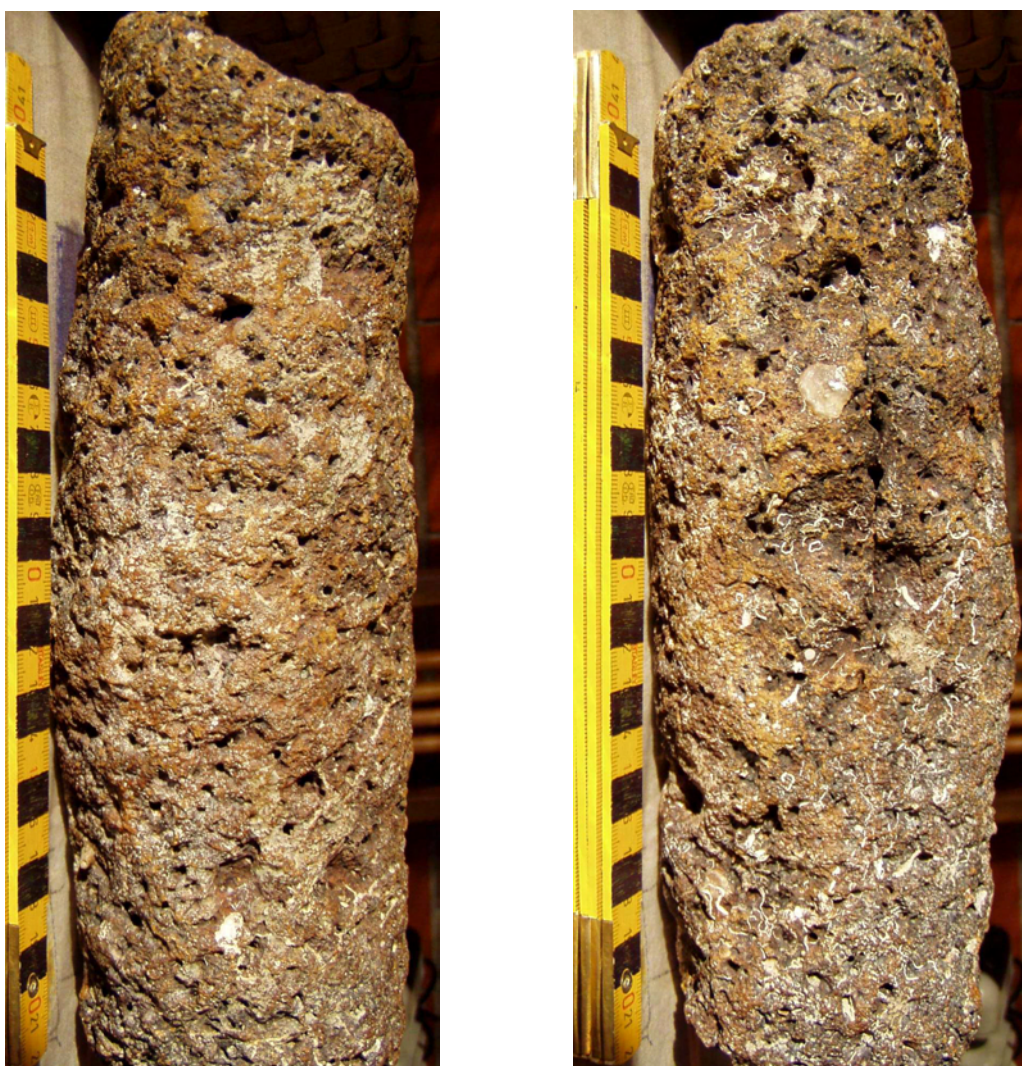
Identificador corto de muestra: 15070093-AN01

Alias: Cañón

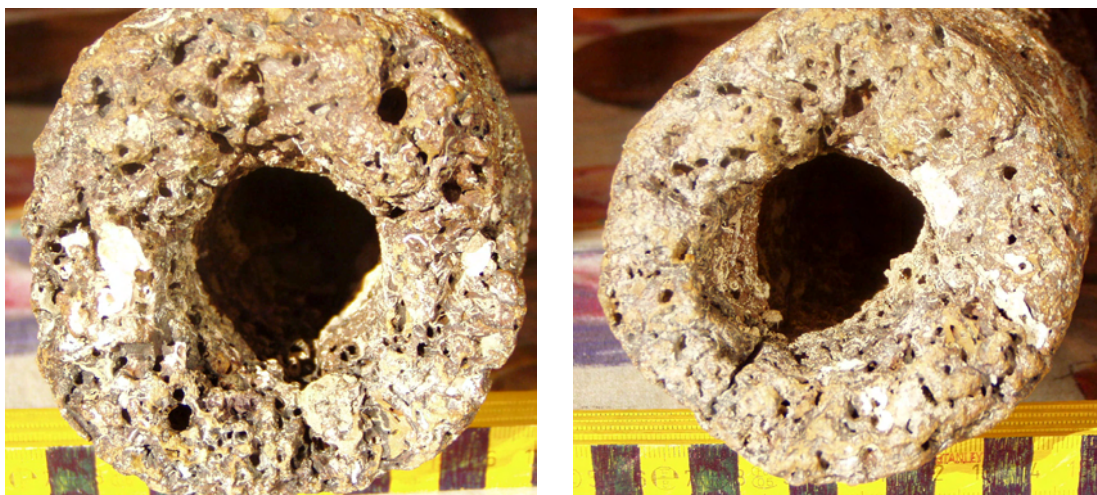
Peso: 2548 gramos

Ubicación: Se realiza un corte longitudinal dividiéndola en dos partes. Una se queda en IGME – Tres Cantos y la otra en departamento de Cristalografía y Mineralogía UCM

Fotos:



VISTAS LONGITUDINALES, con giro de 180° de una respecto a la otra. Se aprecia la morfología cilíndrica, ligeramente ensanchada en la parte media, la vesiculación y algunas depresiones originadas por vesículas de mayor tamaño.



VISTAS DE LOS EXTREMOS. Se aprecian las fracturas radiales y longitudinales, la vesiculación y la bioturbación.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico-tubular

Tipo chimenea: Recta

Conducto:

Protuberancias: Ninguna

Conductos secundarios: Ninguno

Conducto principal: Posición central ligerísimamente desplazado hacia un lateral

Medidas (conducto principal):

| | |
|--|---|
| Longitud: | 28 cm |
| Diámetro externo, zona superior: | 8,5 cm |
| Diámetro externo, zona central: | 9 cm |
| Diámetro externo, zona inferior: | 8,5 cm |
| Diámetro interno, zona superior: | 3,5 cm |
| Diámetro interno, zona central: | 3,5 cm |
| Diámetro interno, zona inferior: | 3,7 cm |
| Espesor de la pared, zona superior: | 2-3 cm |
| Espesor de la pared, zona central: | 2,5-4 cm |
| Espesor de la pared, zona inferior: | 1,8-3 cm |
| Volumen estimado: | $2\pi \times 28 \times (64 - 20,25) \approx 7.693 \text{ cm}^3$. |

Comentarios:

Fragmento de gran tamaño de una chimenea de mayor tamaño, con morfología perfectamente cilíndrica, conducto de sección circular en posición central, sin protuberancias ni otros aspectos destacables en su morfología. Solo destacar que su superficie externa es irregular y parece como si tuviese cierto engrosamiento en la parte media donde el diámetro externo es ligeramente mayor, aunque no el interno (solo aumenta el grosor de las paredes).

Superficie externa:**Comentarios:**

Aspecto rugoso con muchas vesículas, muchas de ellas de gran tamaño. Algunos “agujeros” de mayor tamaño que las vesículas originan depresiones en la superficie externa. Ligera diferencia de color en uno de los laterales con manchas grisáceas de lodo, lo que nos puede decir que estuvo sobre el fondo marino

Color chimenea:

Variedad de colores, con marrones oscuros con aspecto de oxidación de hierro, colores marrones más violáceos y manchas grisáceas de lodo y anaranjadas de óxidos de hierro

Color relleno interno: -

Vesiculación: Abundante por toda la superficie. Las vesículas de mayor tamaño (hasta 1 cm) tienen morfologías elipsoidales. Algunas vesículas parecen tener bastante penetración en la pared con comunicación entre algunas de las vesículas de la superficie externa y el conducto interno (se hace la prueba de hacer circular agua por el conducto interno y sale por la superficie). Además, dicha comunicación es igual por todas partes, es decir, no existe una única parte por donde exista comunicación vesículas-conducto

Puntuación: Abundante también por toda la superficie

Bioturbación: Poco apreciable

Colonización: Poco apreciable. Algunos serpúlidos (más abundantes en la zona con manchas de lodo) y algún resto de coral

Grietas y cicatrices de fractura: Poco apreciables. Destaca una grieta de desarrollo longitudinal en la parte media, sin mucha continuidad

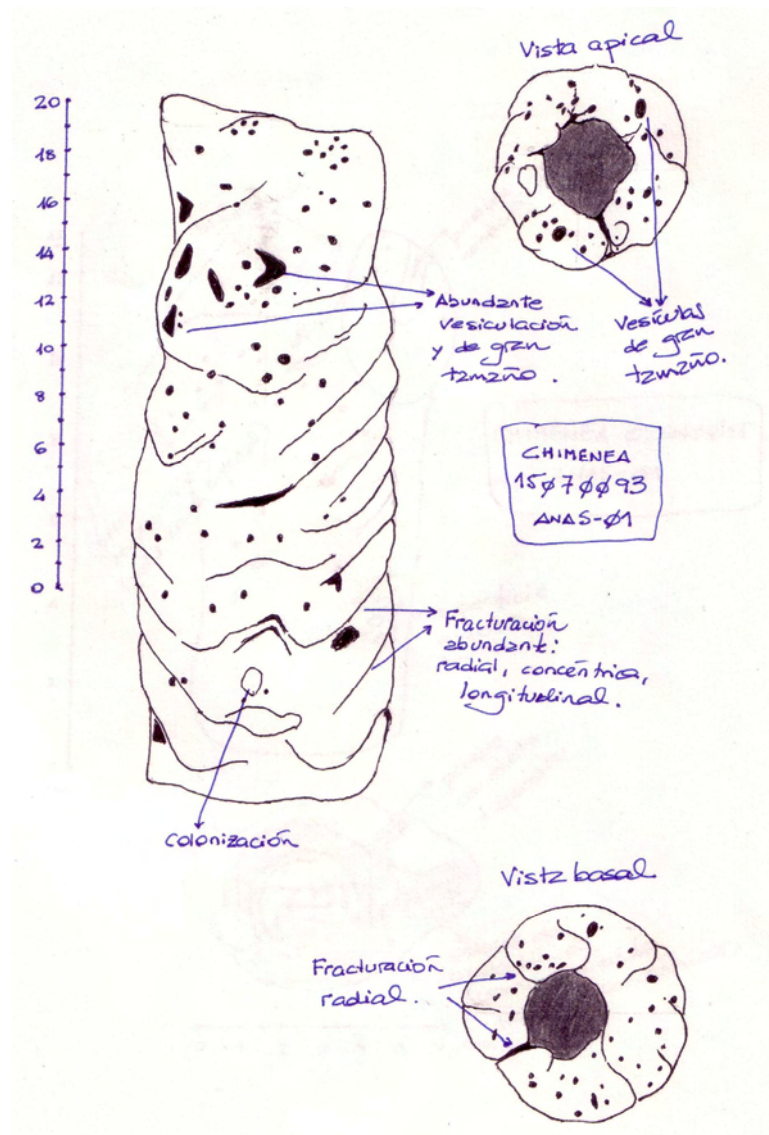
Superficie interna: De parecidas características, salvo la presencia de multitud de fracturas de desarrollo longitudinal y transversal con bastante continuidad. También presenta mayor colonización (se conservan serpúlidos de gran tamaño) de fauna del fondo marino. Las vesículas siguen siendo abundantes y de gran tamaño

Descripción general y otros:

Pese a que se trata de una chimenea en el más estricto sentido de la palabra, tanto en el aspecto morfológico como en sus características externas, su alto contenido (aparente) en óxidos de hierro la convierten en un buen ejemplar para el estudio de estos minerales. Las fracturas de la superficie interna parecen las típicas para acomodar la forma cilíndrica aunque en ningún momento pierden continuidad las paredes, por lo que no podemos hablar de enrollamiento a modo de pergamino como en tantas otras.

Nombre del que ha descrito la muestra: Raul Merinero Palomares

Croquis sencillo con los principales rasgos descritos en la reseña:



Campaña: ANASTASYA 2000/09

Buque Oceanográfico: Cornide de Saavedra

Draga: número 10

Unidad volcánica o fisiográfica: Volcán Ibérico

Situación: 7°43'O/ 36°8'N

Muestra: 09

Identificador largo de muestra: ANAS-2000-DA10-M09-N0025

Identificador corto de muestra: 10090025-AN00

Alias: Bífida

Peso:

Ubicación: IEO



VISTA LONGITUDINAL. Se aprecian los dos conductos y las protuberancias en la zona de contacto de los mismos.

Morfología:

Tipo morfológico: cilíndrico tubular doble (se pueden diferenciar dos chimeneas cilíndricas fusionadas)

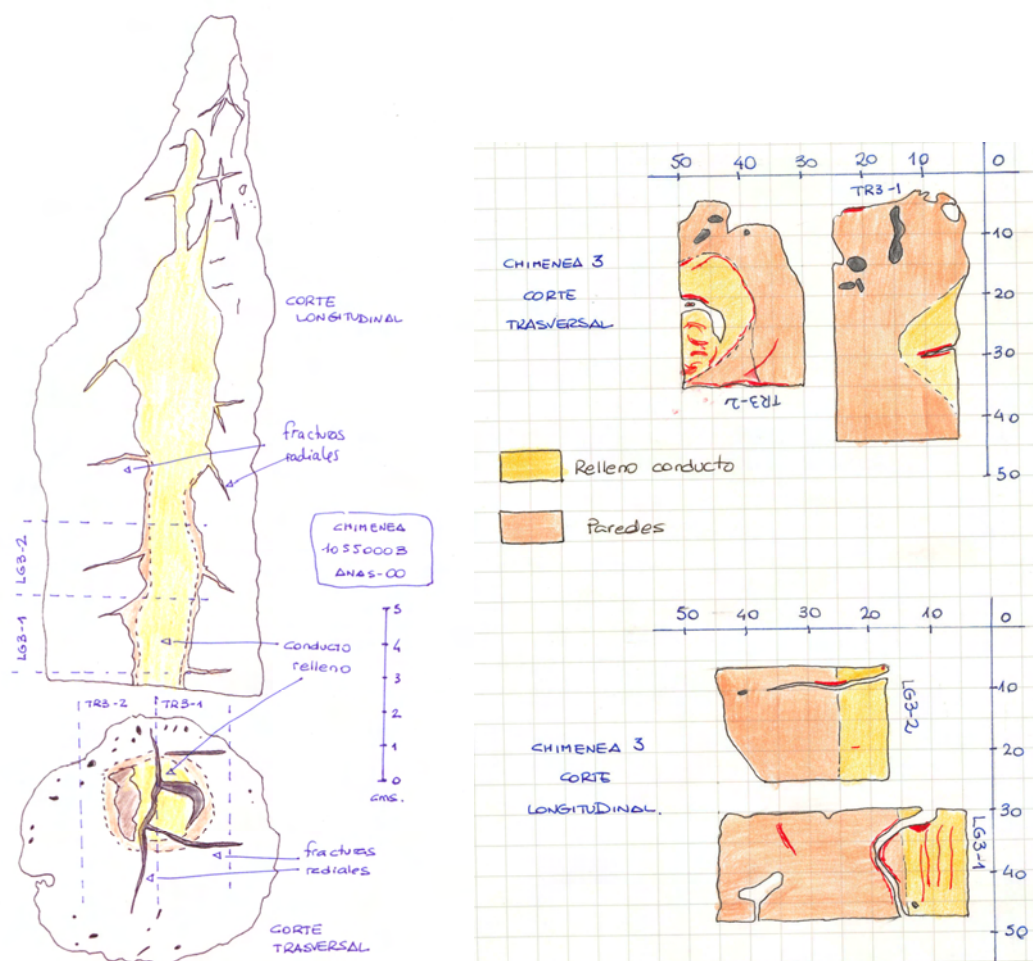
Tipo chimenea: Recta

La ficha de esta chimenea no se realiza completa porque se trabaja solo con dos trozos de muestra suministrados por Víctor Díaz del Río.

ANEXO II. Análisis microscópico mediante luz transmitida y reflejada

Chimenea 10550003-AN00

Se corta la chimenea de forma transversal a la altura del extremo basal, y posteriormente se corta de forma longitudinal. Del corte longitudinal salen 2 láminas que cortan al relleno del conducto que queda visible al realizar este corte longitudinal. Del corte transversal salen dos láminas que cortan también el relleno del agujero. Existe dificultad para realizar las láminas porque el material de relleno está muy poco consolidado: al contacto con el agua se desmorona dando el aspecto de lodo.



IZQUIERDA. Esquema de los cortes efectuados a la chimenea 3 con disposición de las láminas respecto a las principales características de la misma. También se observa la disposición del agujero relleno respecto de las paredes de la chimenea y las fracturas que delimitan el mismo. **DERECHA.** Esquema láminas cortes transversal y longitudinal con distribución de las texturas de relleno de conductos y paredes en las mismas.

La primera característica de estas láminas es la presencia de multitud de framboides por toda la superficie de las mismas. Se observan dos tipos de texturas o fábricas distintas. La textura que se corresponde con relleno de conductos posee más framboides que la textura que se corresponde con las paredes. Además, la textura de relleno de conductos tiene clastos de menor tamaño y son menos abundantes que en la otra textura. Los clastos, principalmente cuarzo, presentan bordes muy nítidos (poca corrosión) y angulosos con algún filosilicato. También algunos foraminíferos pero en general son poco abundantes.

La textura de las paredes de la chimenea tiene menor contenido en framboides, y clastos y foraminíferos más numerosos y de mayor tamaño, y también tiene pelloides en su interior junto con algunos óxidos de hierro y titanio. En algunos momentos (hacia la parte externa de la chimenea) se diferencia una tercera textura con clastos todavía más numerosos y de mayor tamaño, disminuyendo el número de framboides y también con pelloides y óxidos de hierro y titanio. Se ha observado la presencia de algunos restos que podían corresponderse con plantas (¿tejido leñoso?). Los límites entre la textura de relleno y la de las paredes están marcados por fracturas y oxihidróxidos de hierro.

Porcentajes componentes:

Matriz: Pocas diferencias de porcentajes entre textura 1 y 2 (80,41 frente a 81%), aunque en textura 1 los oxihidróxidos de hierro son más abundantes (11% frente a 1,4%).

Porosidad: Dentro de la porosidad primaria se ha incluido a las vacuolas y conductos formados durante el crecimiento de la chimenea. La porosidad es mayor en textura 1 (7,31 frente a 2,6%) con una porosidad total en la chimenea del 4%.

Clastos:

Granos esqueléticos: (0,9 frente a 1%). Granos de cuarzo, algunos feldespatos y óxidos de hierro y titanio

Granos no esqueléticos: (11,42 frente a 15,4%). Foraminíferos principalmente

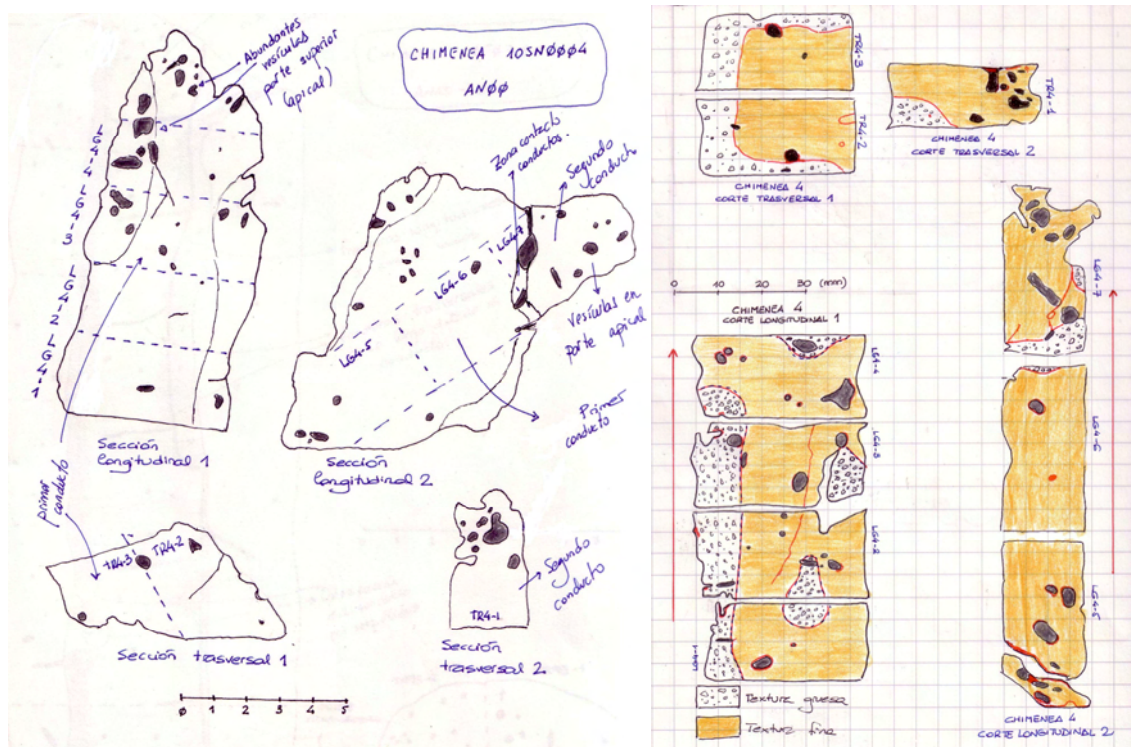
Minerales de hierro:

Son muy numerosos los framboides y otras morfologías de oxihidróxidos de hierro, siendo las principales agrupaciones poliframboides y/o clusters de framboides con numerosos constituyentes. Muchos de ellos presentan una zonación producto de una posible oxidación (aureolas de oxidación). También se observan rellenando porosidades aunque no dentro de conchas de foraminíferos.

Chimenea 10SN0004-AN00

Se realizan cuatro cortes. Dos longitudinales cortando a cada uno de los conductos, y otros dos transversales hacia la parte inferior, cortando también a ambos conductos. Del conducto principal 1 se obtienen dos láminas en el corte transversal (TR4-2 y TR4-3) y cuatro del corte longitudinal (LG4-1 a LG4-4). Del conducto principal se obtiene una lámina del corte transversal (TR4-1) y tres del corte longitudinal (LG4-5 a LG4-7).

En el corte longitudinal efectuado al primer conducto principal, se observan numerosas vesículas hacia el extremo de salida de fluido y algunas fracturas que conectan vesículas. Se observa una variación textural entre paredes e interior, aunque no queda delimitado ningún conducto interno mediante fracturas o la variación textural. En el corte longitudinal efectuado al segundo conducto principal también se observan numerosas vesículas, algunas de ellas de gran tamaño hacia la parte apical, delimitando lo que podría ser el recorrido del fluido, pero sin determinar si existió conducto en sentido estricto. Ojo, existe una posible zona de contacto entre ambos conductos delimitada por una textura que parece distribuirse a lo largo de las paredes del conducto 1. Los cortes transversales no aportan ninguna información a priori, aunque habrá que confirmar este hecho en las observaciones mediante microscopio óptico.



IZQUIERDA. Esquema de los principales cortes realizados a la chimenea 4 con ubicación de las láminas respecto a los principales rasgos de la muestra. **DERECHA.** Esquema láminas (cortes transversal y longitudinal) con distribución de texturas de relleno de conductos y paredes de las mismas.

En el corte longitudinal 1, se observan dos texturas diferentes: la denominada textura gruesa se caracteriza por un mayor contenido en granos esqueléticos y no esqueléticos además de un mayor tamaño de estos. Esta textura se sitúa principalmente en el borde de la chimenea (paredes), aunque curiosamente también se encuentran pequeños parches en el interior con textura gruesa. La textura fina, se extiende por el interior de la chimenea, y su contenido en matriz es mayor y los granos son de tamaño más pequeño

que los presentes en la textura gruesa (ver esquema de láminas para distribución de texturas). No existe delimitación por fracturas entre texturas, aunque sí por oxihidróxidos de hierro. Además, las fracturas que se extienden de manera longitudinal paralelas a las paredes no delimitan zonas de diferente composición, por lo que podrían ser posteriores a la formación de la chimenea.

En el corte longitudinal 2, solo se observan diferencias texturales en la lámina LG4-7 correspondiente a la parte apical del segundo conducto. Una zona de textura gruesa similar a la del corte longitudinal 1 parece representar el contacto entre ambos conductos, correspondiendo esta textura solamente a las paredes del primer conducto.

En el corte trasversal 1 (láminas TR4-2 y TR4-3), se observan dos texturas: textura gruesa con mayor porcentaje de granos respecto a matriz, colores más oscuros y granos mejor conservados, que se sitúa en la zona más externa (hacia las paredes). La otra textura, con menor contenido en granos (esqueléticos y no esqueléticos) presenta un color más claro y mayor contenido en oxihidróxidos de hierro.

En el corte trasversal 2 (lámina TR4-1), la variación se limita a la presencia de textura gruesa en el borde inferior, que puede corresponderse con paredes del conducto 1, como sucede en el corte longitudinal 2.

Porcentajes componentes:

Matriz:

Corte longitudinal 1: Variaciones del 67,6% en la textura gruesa, correspondiente al borde de chimenea, y del 86,8% en la textura fina, correspondiente a la parte central de la chimenea. Los mayores porcentajes de oxihidróxidos de hierro dentro de la matriz se encuentran asociados a la textura gruesa, así como a zonas de fracturas y vesiculación rodeando al hueco generado. El porcentaje de oxihidróxidos de hierro varía entre un 3 y un 15%.

Corte longitudinal 2: 84,9%, con una disminución al 75,92% en la parte donde domina la textura gruesa en la lámina LG4-7. Los oxihidróxidos de hierro representan un 4,25%, estando más concentrados en lugares cercanos a vesículas y paredes de la chimenea, bajando el porcentaje hasta un 0,62% en el interior (lámina LG4-6).

Corte trasversal 1: 81,77%, de los cuales un 5,4% corresponden a oxihidróxidos de hierro. Los porcentajes de matriz apenas experimentan variaciones entre texturas, aunque los porcentajes en oxihidróxidos de hierro aumentan hasta un 7,64% en la textura gruesa. En el interior de la matriz se observan manchas de oxihidróxidos de hierro que cortan a los granos, lo que nos hace suponer una formación de estas posterior a la formación de la estructura de la chimenea.

Corte trasversal 2: 78,4%, siendo un 70,3% de carbonato microcristalino y un 8,04% de oxihidróxidos de hierro.

Porosidad: Dentro de la porosidad primaria se ha incluido a las vacuolas y conductos formados durante el crecimiento de la chimenea. También hay porosidad secundaria en fracturas que también llega a presentar carbonato microcristalino y oxihidróxidos de hierro en su interior. Cuando el carbonato microcristalino rellena porosidad presenta menor contenido en oxihidróxidos de hierro y está asociada a granos de menor tamaño.

La mayor concentración de vesículas se registra en los bordes y en la parte superior de la chimenea (ver esquema). Las fracturas que se pueden ver en estas láminas son de desarrollo longitudinal, paralelas y delimitando el posible conducto primitivo.

Corte longitudinal 1, se alcanza el 12% del total en las zonas apicales de la chimenea, siendo un 3,44% el valor medio.

Corte longitudinal 2, se sitúa en un 3,4 6%, siendo mayor en zonas apicales donde alcanza valores de hasta el 11%.

Corte transversal 1, los porcentajes son de 1,01%.

Corte transversal 2, con un porcentaje del 7,63% debido a la gran cantidad de vesículas presentes en la parte apical.

Clastos:

Granos esqueléticos:

Corte longitudinal 1 3,5%

Corte longitudinal 2 2,66%

Corte transversal 1 2,95%

Corte transversal 2 3,3%

Foraminíferos (globigerináceos, globorrotálidos, lituoláceos, miliólidos, etc.). Conchas bien conservadas (mejor en la zona de borde de la chimenea), aunque muchas de ellas presentan signos de corrosión por parte de la matriz (carbonato microcristalino rico en hierro, principalmente). Pocas se presentan fracturadas. El interior de las conchas mejor conservadas puede estar vacío (porosidad primaria) o relleno por carbonato microcristalino y/o oxihidróxidos de hierro con morfologías framboidales.

Otros restos distinguibles. Radiolas y espículas de equinodermos. Aunque más fracturadas que las conchas de foraminíferos, también presentan un buen grado de conservación. El interior también puede no estar relleno, o estarlo por carbonato microcristalino y/o oxihidróxidos de hierro. También se han llegado a identificar ostrácodos con las dos valvas juntas.

Restos no distinguibles. Se trata de restos fracturados que podrían atribuirse a bivalvos, foraminíferos e incluso a ostrácodos.

Granos no esqueléticos:

Corte longitudinal 1 19%

Corte longitudinal 2 9,79%, aunque llega a alcanzar el 25% en zonas correspondientes a la textura gruesa que delimita la unión de ambos conductos

Corte transversal 1 14,26%

Corte transversal 2 10,72%

Cuarzo. Granos de cuarzo de bordes angulosos y bien conservados, aunque algunos muestran corrosión por parte de la matriz micrítica lo que les confiere bordes redondeados. También se presentan con fracturas internas por donde ha avanzado la corrosión. La conservación de granos es mejor en la textura gruesa, con corrosión y fracturación de granos en la textura fina.

Carbonatos. Poco abundantes con características parecidas a los granos de cuarzo. Se llegan a identificar pellets carbonáticos, de textura micrítica aunque pueden llegar a alojar en su interior pequeños granos de cuarzo y oxihidróxidos de hierro.

Otros granos identificados. Filosilicatos (no se puede llegar a establecer la mineralogía de los mismos), con bordes redondeados y más corroidos por la

matriz y asociados a oxihidróxidos de hierro en algunos casos. Feldespatos con características similares a los granos de cuarzo, quizás con mayor corrosión en el interior. Óxidos de hierro y titanio, bordes angulosos rodeados por pátina de oxihidróxidos de hierro.

Minerales de hierro:

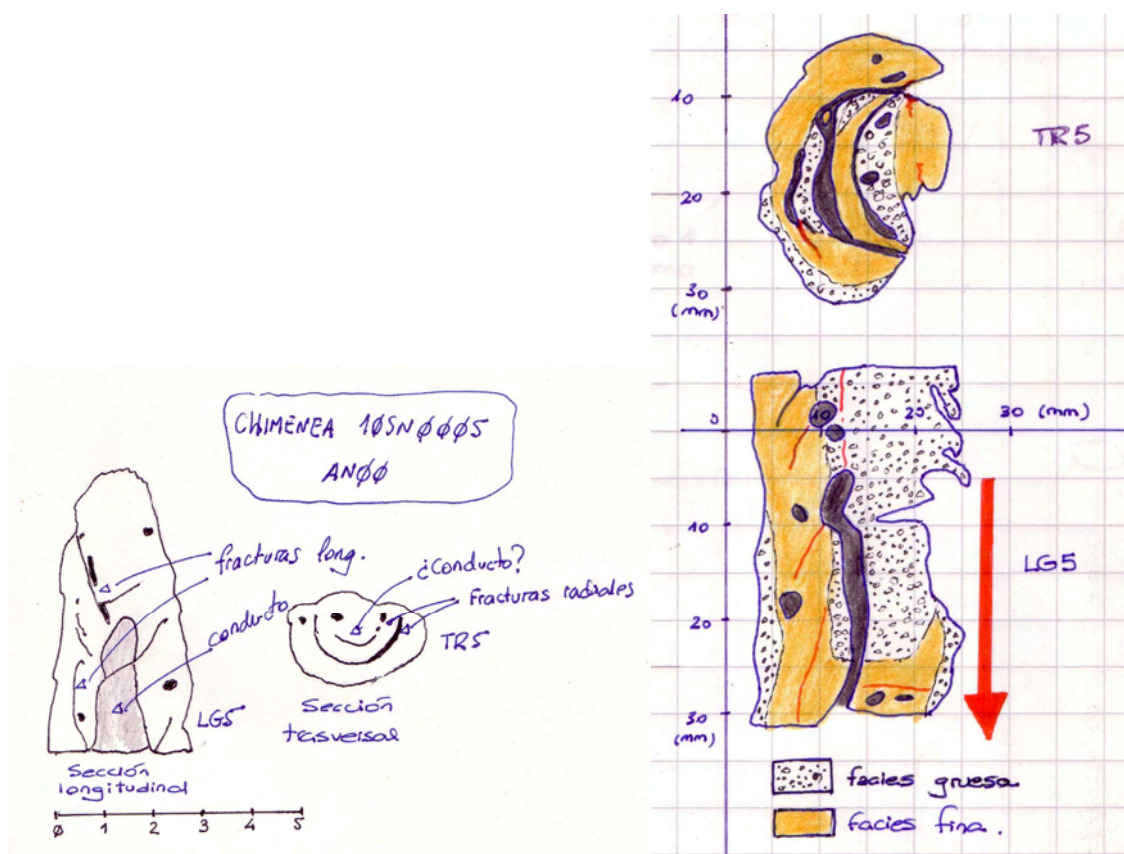
Mineralogía: oxihidróxidos

- **Framboides diseminados** en la matriz micrítica. Presentan formas redondeadas, aunque a veces llegar a conservar bordes rectos y formas euhedrales-subeuhedrales (posible procedencia por oxidación de sulfuros-pirita). Algunos framboides presentan zonados que se deben a la mayor o menor presencia de carbonato microcristalino en su interior o incluso alrededor. Destacar la ausencia de framboides cerca de las fracturas y las vesículas, así como su mayor tamaño y abundancia con respecto a otras chimeneas.
- **Multi y poliframboides** rellenando porosidad primaria en el interior de la matriz y en el interior de conchas de foraminíferos. Suelen presentar uniformidad de tamaños en las agrupaciones, aunque puede haber variaciones entre agrupaciones que rellenan la misma porosidad. En alguna textura de relleno de porosidad se observan agrupaciones multiframboidales de diferentes tamaños.
- **Masivas** rellenando porosidad primaria en el interior de la matriz. No presentan, a primera vista, formas framboidales en su interior aunque podrían proceder de los anteriores por recrystalización.
- En bordes de chimenea y fracturas, con morfologías **bandeadas**.

Chimenea 10SN0005-AN00

Se realizan dos cortes. Uno trasversal de donde se obtiene una lámina (TR5) y otro longitudinal de donde se obtiene otra lámina (LG5). En el corte longitudinal se observan numerosas fracturas de desarrollo longitudinal que delimitan el conducto interno. También se observan diferencias texturales entre el material que compondría el relleno del conducto interno y las paredes. El material de relleno es más deleznable que el de la pared, por lo que llega a desprenderse de la muestra.

En la parte basal se observa un orificio (entrada) del conducto principal, mientras que en la parte apical dicho orificio se encuentra taponado. Esto se confirma al realizar el corte longitudinal (ver esquema del corte longitudinal), donde también se observan fracturas de desarrollo longitudinal, paralelas al orificio y con desviación hacia las paredes cuando se cierra el orificio. También se observan vesiculaciones en zonas cercanas a las paredes.



IZQUIERDA. Esquema de los cortes realizados a la chimenea 5, donde se aprecia la probable situación del conducto principal y su relación con las paredes. **DERECHA.** Esquema láminas con distribución de texturas de relleno de conductos y paredes de las mismas.

Se observan dos tipos de texturas: una con muy pocos clastos y de pequeño tamaño y otra con más clastos y de mayor tamaño, situada en zonas internas de la chimenea. La textura gruesa, con mayor porcentaje de clastos frente a matriz y mayor tamaño de estos, presenta también el mayor número de texturas framboidales. La textura gruesa se puede asociar al relleno del conducto central y a las paredes de la chimenea, quedando delimitadas estas zonas por fracturas radiales y longitudinales. Despista el hecho de que las fracturas longitudinales no sean paralelas a las paredes lo que puede indicar que no todas las zonas externas de la chimenea tengan el mismo origen.

Porcentajes componentes:**Matriz:**

La diferencia es notable si comparamos la textura gruesa con la fina: 60% de matriz en la textura gruesa y 90% en la textura fina (79,66% en toda la chimenea).

Porosidad: 8,26%. Se trata de porosidad primaria en el interior de conchas y entre clastos, que suele estar cerrada por carbonato microcristalino y por oxihidróxidos de hierro. También hay porosidad secundaria en fracturas que también llegar a presentar carbonato microcristalino y oxihidróxidos de hierro en su interior. Parte de la porosidad observada se corresponde con las vacuolas y canales que se forman durante el crecimiento de la chimenea. La porosidad es nula en la textura fina.

Clastos:

Granos esqueléticos: 3,72%

Foraminíferos (globigerináceos). Conchas bien conservadas, aunque algunas están fracturadas. El interior de las conchas puede estar vacío (porosidad primaria) o relleno por carbonato microcristalino y/o oxihidróxidos de hierro con morfologías framboidales. Algunas conchas presentan recristalización de las paredes.

Otros restos distinguibles. Radiolas de equinodermos. Menos abundantes y peor conservadas que las conchas de foraminíferos, aunque siguen presentando buen grado de conservación. El interior también puede no estar relleno, o estarlo por carbonato microcristalino y/o oxihidróxidos de hierro.

Restos no distinguibles. En la textura fina los restos esqueléticos se distinguen peor y su tamaño es menor. Se trata de restos fracturados que podrían atribuirse a bivalvos, foraminíferos e incluso a ostrácodos.

Granos no esqueléticos: 11,78%

Cuarzo. Granos de cuarzo de bordes angulosos y bien conservados, aunque algunos muestran corrosión por parte de la matriz micrítica lo que les confiere bordes redondeados.

Carbonatos. Son abundantes los granos de naturaleza carbonática (sin determinar la mineralogía, podrían ser dolomita o calcita). También presentan bordes angulosos y están bien conservados, algunos con corrosión por parte de matriz pero con bordes nítidos.

Otros granos identificados. Filosilicatos (no se puede llegar a establecer la mineralogía de los mismos), con bordes redondeados poco corroídos por la matriz. Óxidos de hierro y titanio, bordes angulosos rodeados por pátina de oxihidróxidos de hierro.

Minerales de hierro:

Mineralogía: oxihidróxidos.

Las diferentes morfologías de oxihidróxidos de hierro se concentran en la porosidad generada en la chimenea:

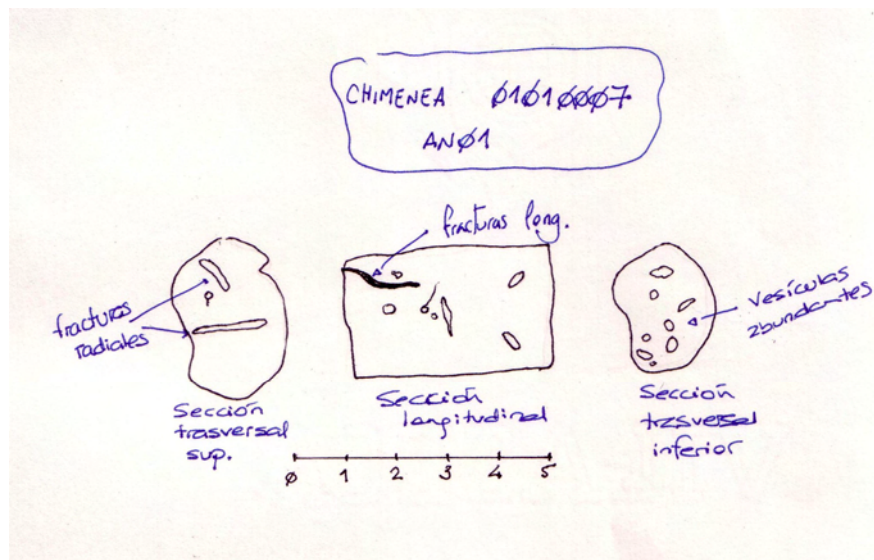
- En zonas con texturas con tamaño de grano más fino y menor cantidad de clastos, se genera menos porosidad por lo hay menos oxihidróxidos de hierro.
- En zonas con texturas con tamaño de grano más grueso y mayor cantidad de clastos se genera más porosidad, concentrada principalmente en el interior de las conchas de foraminíferos y en espacios entre clastos.
- Además, en fracturas y vesiculaciones, así como en las paredes, se observan alteraciones de oxihidróxidos de hierro producidas por circulaciones de fluidos posteriores a la formación de la chimenea.

Texturas:

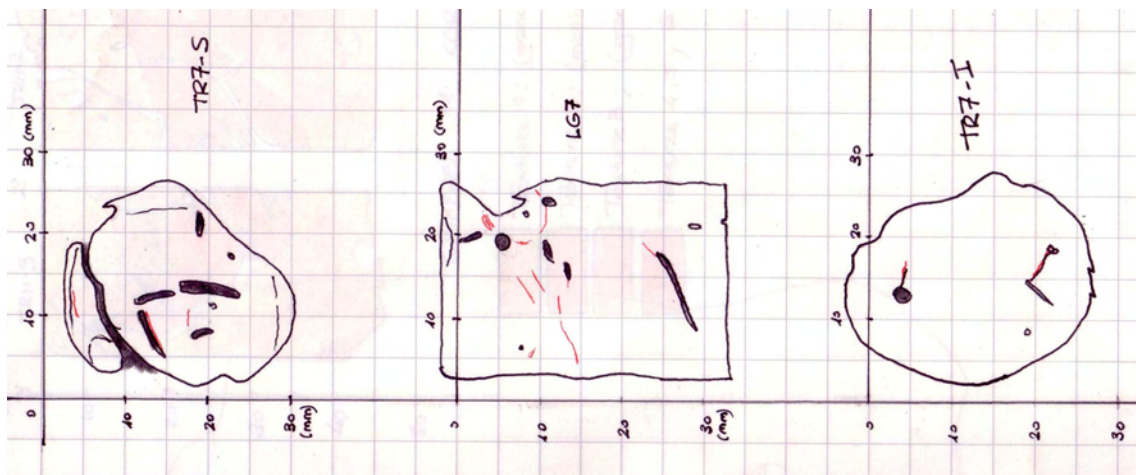
- En la zona central, presentan textura framboidal, y se presentan tanto de manera diseminada como formando textura multiframboidal en el interior de conchas de foraminíferos y en espacios entre clastos.
- En la zona de tamaño de clastos más pequeño, los oxihidróxidos de hierro son más escasos y tienen textura framboidal diseminada, muy raramente formando agrupaciones.
- En la zona más externa las texturas de los oxihidróxidos de hierro son parecidas a las de la zona central pero más escasas.
- En paredes y fracturas, no se forman framboides sino alteraciones de carbonatos que en algunos casos forman costras de oxihidróxidos de hierro que le confieren a la chimenea un color marrón oscuro.

Chimenea 01010007-AN01

Se realizan tres cortes. Uno longitudinal, del que se obtiene una lámina (LG7) y dos transversales, uno hacia la parte inferior (lámina TR7-I) y otro hacia la parte superior (lámina TR7-S). En el corte longitudinal no se aprecian rasgos destacables, salvo algunas fracturas de desarrollo longitudinal y radial. En los cortes transversales se observan numerosas vesículas en el corte inferior y numerosas fracturas de desarrollo radial en el superior. No se llega a distinguir el recorrido del supuesto conducto interno. No se observan diferencias texturales entre paredes e interior.



Esquema de los cortes realizados a la chimenea 7 con disposición de fracturas y vesículas.



Esquema láminas cortes transversales y longitudinal y correspondencia con rasgos chimenea.

Porcentajes componentes:

Matriz: 85,8% con 10,65% de oxihidróxidos de hierro. La matriz tiene como constituyentes principales carbonato microcristalino y oxihidróxidos de hierro. El cemento esparítico es raro y se limita al interior de conchas de foraminíferos. Se distinguen algunas agrupaciones de carbonato microcristalino con menor contenido en hierro y con clastos de mayor tamaño en su interior (granos compuestos) rodeados por aureola de oxidación.

Porosidad: 1,9%. Se trata de porosidad primaria en el interior de conchas y entre clastos, que suele estar cerrada por carbonato microcristalino y por oxihidróxidos de hierro. Dentro de la porosidad primaria se ha incluido a las vacuolas y conductos formados durante el crecimiento de la chimenea. También hay porosidad secundaria en fracturas que también llegar a presentar carbonato microcristalino y oxihidróxidos de hierro en su interior, aunque destaca en estas láminas la presencia en el interior de fracturas y canales de clastos de mayor tamaño que los constituyentes de la chimenea, unidos por cemento carbonático.

Clastos:

Aunque solo se observan ligeras variaciones a lo largo de las láminas, existe una menor presencia de granos (esqueléticos y no esqueléticos) en los bordes de la chimenea, concentrándose estos preferentemente en el interior (diferencias de hasta el 6%).

Granos esqueléticos 1,77%

Foraminíferos (globigerináceos). Conchas bien conservadas, aunque muchas de ellas presentan signos de corrosión por parte de la matriz (carbonato microcristalino rico en hierro, principalmente). Pocas se presentan fracturadas. El interior de las conchas mejor conservadas puede estar vacío (porosidad primaria) o relleno por carbonato microcristalino y/o oxihidróxidos de hierro con morfologías framboidales. En algunas conchas el carbonato microcristalino es de menor contenido en hierro que otras.

Otros restos distinguibles. Radiolas de equinodermos. Aunque más fracturadas que las conchas de foraminíferos, también presentan un buen grado de conservación. El interior también puede no estar relleno, o estarlo por carbonato microcristalino y/o oxihidróxidos de hierro.

Restos no distinguibles. Se trata de restos fracturados que podrían atribuirse a bivalvos, foraminíferos e incluso a ostrácodos.

Granos no esqueléticos 10,52%

Cuarzo. Granos de cuarzo de bordes angulosos y bien conservados, aunque algunos muestran corrosión por parte de la matriz micrítica lo que les confiere bordes redondeados.

Carbonatos. En TR7-S, a diferencia de las otras láminas de esta chimenea, se observan abundantes granos de naturaleza carbonática (sin determinar la mineralogía, podrían ser dolomita o calcita). También presentan bordes angulosos aunque la corrosión es mayor que en el caso de los granos de cuarzo.

Otros granos identificados. Filosilicatos (no se puede llegar a establecer la mineralogía de los mismos), con bordes redondeados y más corroidos por la matriz. Feldespatos (plagioclasas) con bordes muy corroidos. Óxidos de hierro y titanio, bordes angulosos rodeados por pátina de oxihidróxidos de hierro.

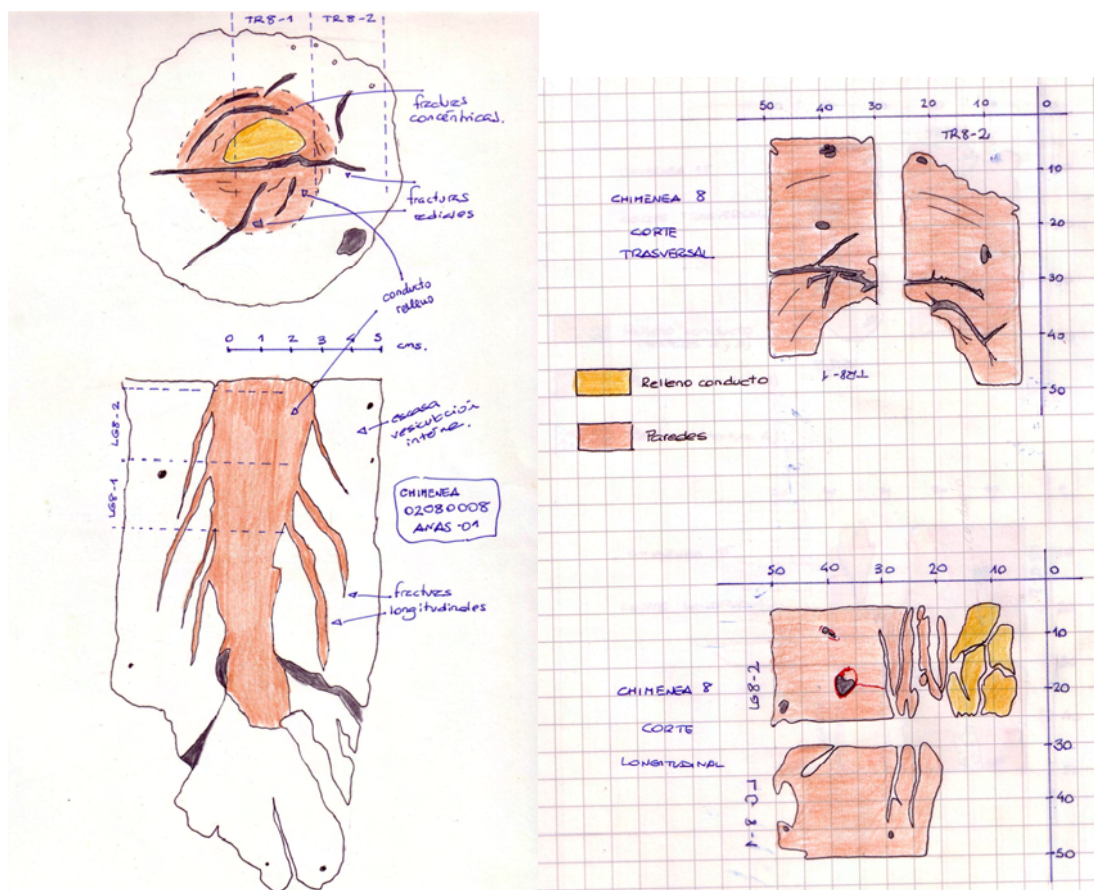
Minerales de hierro:

Mineralogía: oxihidróxidos

- **Framboides y euhedrales diseminados** en la matriz micrítica. Presentan formas redondeadas, aunque a veces llegar a conservar bordes rectos y hábitos pseudocúbicos y pentagonales. Algunos framboides presentan zonados. Curiosidad en las láminas TR7-S y LG7: hay framboides que parecen seguir el relleno de fracturas. Son framboides diseminados, de varios tamaños y hábitos subesféricos junto con clastos de tamaño mayor que el existente en el resto de la lámina y color de matriz más oscuro que el resto. La distribución de los framboides a lo largo de la lámina es aparentemente uniforme, salvo en los bordes de la chimenea donde son más escasos o incluso llegan a desaparecer.
- **Multi y poliframboides** relleno de porosidad primaria en el interior de la matriz y en el interior de conchas de foraminíferos. Los framboides suelen presentar uniformidad de tamaños en las agrupaciones multiframboidales, aunque puede haber variaciones en agrupaciones que rellenan la misma porosidad. Algunas agrupaciones no presentan textura framboidal, mostrando una masa más compacta y masiva.
- **Masivas** relleno de porosidad primaria en el interior de la matriz. No presentan, a primera vista, formas framboidales en su interior aunque podrían proceder de los anteriores por recristalización.
- En bordes de chimenea y fracturas, con morfologías **bandeadas**. Se llegan a observar oxihidróxidos de hierro alrededor de vacuolas.

Chimenea 02080008-AN01

Se corta la chimenea de forma transversal a la altura de uno de los engrosamientos. Posteriormente se corta de forma longitudinal, pero solo desde el engrosamiento del corte transversal y la denominada parte basal. Del corte longitudinal salen 2 láminas que cortan al relleno del conducto que queda visible al realizar este corte longitudinal. Del corte transversal salen otras dos láminas, que también cortan al relleno. Dificultad para realizar las láminas por la poca consistencia del material de relleno que al contacto con el agua se fluidifica.



IZQUIERDA. Esquema de los cortes realizados con disposición de las láminas respecto de las características más importantes de la chimenea. También se aprecia la posición del relleno del agujero interno respecto de las paredes y las fracturas que lo limitan. **DERECHA.** Esquema láminas cortes transversal y longitudinal con distribución de las texturas de relleno de conductos y paredes en las mismas.

Se observan dos tipos de texturas distintas. La textura que se corresponde con relleno de conductos (muy frágil, se deshace con facilidad y solo se conserva un poco en LG8-2) presenta colores más claros (posible menor contenido en hierro), menor contenido en clastos, algunos foraminíferos de tamaño similar a la textura de las paredes. Presenta framboides diseminados pero no texturas multiframboidales.

La textura de las paredes de la chimenea presenta foraminíferos de tamaño muy grandes y más frecuentes que en otras chimeneas similares. Se han observado peloides carbonáticos abundantes. La porosidad de los foraminíferos (cámaras) está rellena con framboides, carbonato microcristalino y/o sin cerrar. Los granos de cuarzo están muy corroidos (en comparación con otras chimeneas), los foraminíferos enteros (no

fracturados) pero también corroidos. Se observan pequeñas diferencias texturales en bandas concéntricas al conducto. Los límites entre la textura de relleno y la de las paredes están marcados por fracturas.

Se han descrito algunas fábricas típicas de carbonatos de metano como vesículas con aureolas de oxidación alrededor y rellena de diferentes tipos de carbonatos con poco contenido (casi nulo) en clastos y/o granos esqueléticos.

Porcentajes componentes:

Matriz: Pequeñas diferencias de porcentajes entre textura 1 y 2 (81,16 frente a 88,4%), aunque en textura 2 los oxihidróxidos de hierro son más abundantes (contenido nulo frente a 8,23%).

Porosidad. Dentro de la porosidad primaria se ha incluido a las vacuolas y conductos formados durante el crecimiento de la chimenea. La porosidad es mayor en textura 1 (14,5 frente a 3,8%) con una porosidad total en la chimenea del 4,75%.

Clastos:

Granos esqueléticos: (2,9 frente a 2,86%). Granos de cuarzo, algunos feldespatos y óxidos de hierro y titanio.

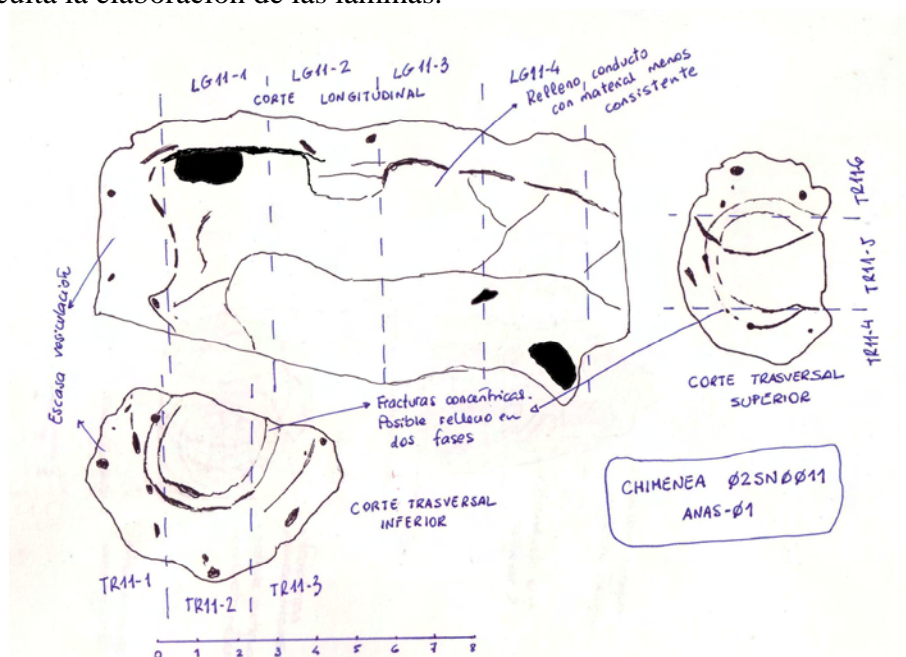
Granos no esqueléticos: (1,45 frente a 4,91%). Foraminíferos y ostrácodos.

Minerales de hierro:

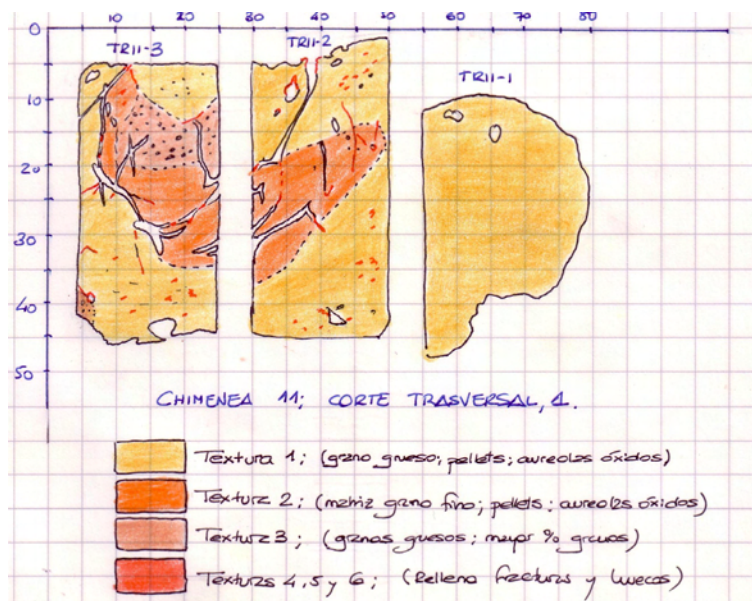
Se observan framboides de oxihidróxidos diseminados de pequeño tamaño (1-10 μm) tanto en textura de relleno de conductos como en paredes. Sin embargo solo se han observado agrupaciones poliframboidales en la textura de las paredes. Se han observado agrupaciones de framboides en el interior de conchas de ostrácodos y foraminíferos así como en porosidad intraclasto. Suelen presentar aureolas que unen a los framboides que llegan a perder su estructura interna formando texturas masivas. En algunas vesículas se llegan a reconocer bandeados de oxihidróxidos de hierro sin texturas internas frambooidales.

Chimenea 02260011-AN01

Se realizan tres cortes. Uno trasversal hacia la parte inferior de donde se obtienen tres láminas delgadas (TR11-1 a TR11-3) y se aprecia el posible relleno del conducto con material más blando. Otro segundo corte trasversal hacia la parte superior de donde se obtienen otras tres láminas (TR11-4 a TR11-6). Finalmente, un corte longitudinal en la parte más larga de la chimenea de donde se obtienen cuatro láminas (LG11-1 a LG11-4) y se aprecia el recorrido del conducto y del relleno. Estas cuatro láminas del corte longitudinal se acercan más hacia la pared debido al carácter más deleznable del relleno que dificulta la elaboración de las láminas.



Esquema de los cortes realizados a la chimenea 11 donde se aprecia la situación de las diferentes láminas, el recorrido del conducto principal y la forma de codo de la chimenea con continuidad del conducto.



Esquema del corte trasversal basal realizado a la chimenea 11, donde se observan la disposición de las láminas y la distribución concéntrica de texturas en torno a un posible agujero central relleno con texturas 2 y 3.

Corte trasversal 1 (basal). Se observa una distribución de texturas a lo largo del corte trasversal: hacia el centro se aprecia una textura (número 2) constituida por una matriz de grano fino, con alto contenido en hierro aunque menor que la textura número 1 situada alrededor. En el interior de la matriz se aprecian pellets carbonáticos de pequeño tamaño (5-10 μm). El porcentaje de granos (esqueléticos y no esqueléticos) es pequeño (1-5%) y sus tamaños también son pequeños comparados con resto de texturas. Destacar también la presencia de aureolas de oxidación alrededor de óxidos de hierro y titanio y alrededor de pequeñas fracturas.

Rodeando a esta textura se encuentra otra (número 1) con una matriz de tamaño fino pero algo más grueso que en textura 2 sin llegar a ser esparita. El contenido en hierro es mayor que en textura 2 y el contenido en granos también (5-10%) con un grado de conservación peor que en textura 2. Así las conchas de foraminíferos aparecen corroídas por la matriz y muestran una apariencia recrystalizada en el interior. También presenta aureolas de oxidación alrededor de granos de óxidos de hierro y titanio y de pequeñas fracturas.

En contacto con la textura 2 y rodeada de la textura 1 se puede apreciar una tercera textura caracterizada por su mayor contenido en granos (20-30%) y el mayor tamaño de estos comparados con las anteriores texturas. El grado de conservación de los granos es muy bueno llegándose a apreciar porosidad móldica por disolución de conchas de foraminíferos. Se aprecian oxihidróxidos de hierro en los huecos y en el interior de los granos esqueléticos. El contenido en hierro es alto, comparable a textura 2. La diversidad del contenido en granos esqueléticos es grande con varios tipos de foraminíferos.

Se observan otras texturas rellenando fracturas de mayor tamaño (texturas 4, 5 y 6). La textura 4 presenta un alto contenido en hierro (mayor que resto) variable a lo largo de las fracturas, con pocos granos (10-15%) bien conservados pero de menor tamaño que textura 3. Se observan óxidos de hierro y titanio sin formación de aureolas alrededor. También se observan oxihidróxidos de hierro formando texturas dendríticas. La textura 5 se observa principalmente rellenando huecos o vesículas de pequeño tamaño y su contenido en hierro es pequeño (menor que resto de texturas). Los granos son escasos (10-15%) y de menor tamaño que textura 4. Finalmente se observa una sexta textura similar a 5 en cuanto a relleno de huecos y contenido en hierro, pero con granos más abundantes (30-40%) y de mayor tamaño que resto de texturas.

Existen diferencias texturales entre paredes e interior, lo que parece indicar relleno de conducto. La textura 1 que corresponde a las paredes tienen porcentajes algo mayores que la textura 2 que se sitúa en el interior, pero porcentajes y tamaños de granos no esqueléticos menores que la textura 3 que se sitúa entre la 1 y la 2, aunque se llegan a observar parches en zonas externas.

Porcentajes componentes:

Matriz. Corte trasversal 1: variaciones entre texturas, con un contenido medio del 93,45% correspondiente un 85,1% a carbonato microcristalino y un 8,31% a oxihidróxidos de hierro. Los porcentajes más bajos se sitúan en relleno de fracturas (texturas 4 a 6) y en zona central (textura 3) que podría corresponderse esta última con

relleno de antiguo conducto. Destaca la abundante presencia de pellets carbonáticos en texturas 1 y 2 donde llegan a representar hasta el 30% de la matriz.

Porosidad. 2,5%. Dentro de la porosidad primaria se ha incluido a las vacuolas y conductos formados durante el crecimiento de la chimenea. Variaciones poco significativas entre texturas, siendo lo más destacable la presencia de porosidad en forma de fracturas separando texturas, en concreto la 1 de la 2 y 3. Se observa cierta variación con mayor número de vesículas hacia las paredes de la chimenea. Las texturas 4 a 6 cierran porosidad primaria y secundaria.

Clastos:

Granos esqueléticos: 1,19%

Foraminíferos (globigerináceos, globorrotálidos, lituoláceos, miliólidos, etc.). Conchas bien conservadas en texturas de relleno de fracturas y en textura 3 (posible relleno de conducto) y peor conservadas en texturas 1 y 2 donde presentan contactos difuminados con respecto a la matriz y recrystalización en el interior, sobre todo las conchas de mayor tamaño. El interior de las conchas mejor conservadas puede estar vacío (porosidad primaria) o relleno por carbonato microcristalino y/o oxihidróxidos de hierro con morfologías framboidales.

Restos no distinguibles. Se trata de restos fracturados que podrían atribuirse a bivalvos, foraminíferos e incluso a ostrácodos.

Granos no esqueléticos: 2,9%

Cuarzo. Granos de cuarzo de bordes angulosos y bien conservados sobre todo en texturas de relleno de fracturas y textura 3, y con signos de corrosión en texturas 1 y 2. En textura 1 se observan algunos granos todavía con bordes angulosos, aunque otros presentan bordes totalmente difuminados siendo difícil su diferenciación cuando disminuye el tamaño de los granos de cuarzo.

Otros granos identificados. Filosilicatos (no se puede llegar a establecer la mineralogía de los mismos), con bordes redondeados y más corroidos por la matriz y asociados a oxihidróxidos de hierro en algunos casos. Feldespatos con características similares a los granos de cuarzo, quizás con mayor corrosión en el interior. Óxidos de hierro y titanio, bordes angulosos rodeados por pátina de oxihidróxidos de hierro.

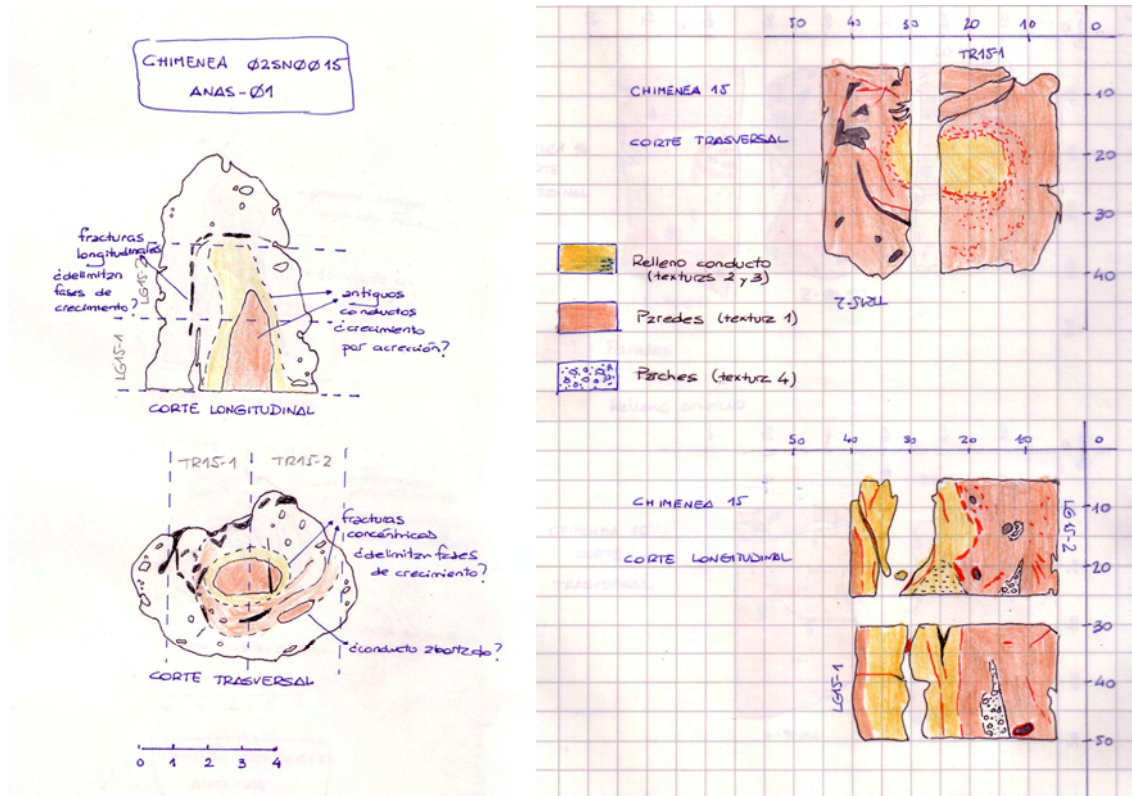
Minerales de hierro:

Mineralogía: oxihidróxidos

- Aureolas de oxidación abundantes alrededor de granos de óxidos de hierro y titanio. Estas mineralizaciones no presentan texturas framboidales al igual que las que se sitúan en fracturas y huecos.
- **Framboides diseminados** en la matriz micrítica con tamaños muy pequeños (5-10 µm).
- **Multiframboides y agrupaciones de framboides** rellenando porosidad primaria en el interior de la matriz y en el interior de conchas de foraminíferos. Escasos comparados con otras chimeneas estudiadas.

Chimenea 02SN0015-AN01

Se corta la chimenea de forma trasversal primero y posteriormente longitudinal, con corte del conducto más representativo. Del corte trasversal salen dos láminas que cortan el supuesto conducto relleno. Del corte longitudinal salen otras 2 láminas que cortan al conducto.



IZQUIERDA. Esquema de los cortes realizados a la chimenea 15 y disposición de las diferentes láminas respecto a la estructura de la chimenea. **DERECHA.** Esquema láminas cortes trasversal y longitudinal con distribución de las texturas de relleno de conductos y paredes en las mismas.

La principal característica de estas láminas es la presencia de multitud de texturas distintas (hasta 5).

La textura 1 se corresponde con paredes de la chimenea. Destaca la presencia de aureolas alrededor de clastos de óxidos de hierro y titanio que llegan a formar framboides (similar a chimenea 11). Los oxihidróxidos de hierro también rellenan fracturas pero también están asociados a clastos de hierro y titanio. También rodean vesículas. Contiene clastos de pequeño tamaño en matriz de grano fino: granos de cuarzo con bordes angulosos, óxidos de hierro y titanio, algunos feldespatos con escaso contenido en granos esqueléticos (algunos foraminíferos). Son abundantes los pelloides carbonáticos en esta textura de tamaño pequeño (10-15 μm) y uniforme.

La textura 2 se corresponde con relleno de conductos (poco extendido). Presenta un mayor porcentaje de clastos y con mayor tamaño que en textura 1. Presenta granos de cuarzo y pelloides de mayor tamaño. No hay aureolas pero sí framboides diseminados en la matriz. Poco contenido en granos esqueléticos pero de mayor tamaño.

La textura 3 es la más extendida como relleno de conductos con casi ausencia de clastos. Algún grano esquelético (foraminífero) y granos de cuarzo de muy pequeño

tamaño (menor que en textura 1). El límite entre textura 1 y 3 contiene foraminíferos de mayor tamaño, muy bien conservados, estando marcado dicho límite por la ausencia de aureolas y la falta de granos de cuarzo. También hay fracturas que delimitan ambas texturas. Los colores de esta textura son más oscuros en la matriz que la textura 1.

La textura 4 se presenta en forma de relleno en huecos de la textura 1, ocupa áreas de gran tamaño. Contiene un alto porcentaje de clastos con tamaños mayores que en textura 1. Granos de cuarzo angulosos bien conservados, foraminíferos bien conservados con cámaras rellenas con carbonato de grano fino, óxidos de hierro y titanio con pequeñas aureolas de oxidación, fragmentos de conchas de bivalvos-foraminíferos, feldespatos peor conservados que los granos de cuarzo y pelloides menos abundantes que en textura 1. Los colores son parecidos a la textura 1 o incluso más claros (menor contenido en hierro).

La textura 5 de relleno de fracturas, presenta colores más oscuros que textura 3, con porcentajes más altos de clastos (no tanto como textura 4) con escaso contenido en granos esqueléticos. Los principales componentes son granos de cuarzo, óxidos de hierro y titanio, y algunos fragmentos de conchas de bivalvos y/o foraminíferos.

Porcentajes componentes:

Matriz: Pocas diferencias de porcentajes entre textura 1 y 3 (89,95 frente a 90,7%), aunque en textura 1 los oxihidróxidos de hierro son más abundantes (12,86% frente a 3,32%).

Porosidad. Dentro de la porosidad primaria se ha incluido a las vacuolas y conductos formados durante el crecimiento de la chimenea. La porosidad es mayor en textura 3 (5,32% frente a 0,67%) con una porosidad total en la chimenea del 2,23%.

Clastos:

Granos esqueléticos: (0,17 frente a 0,33%)

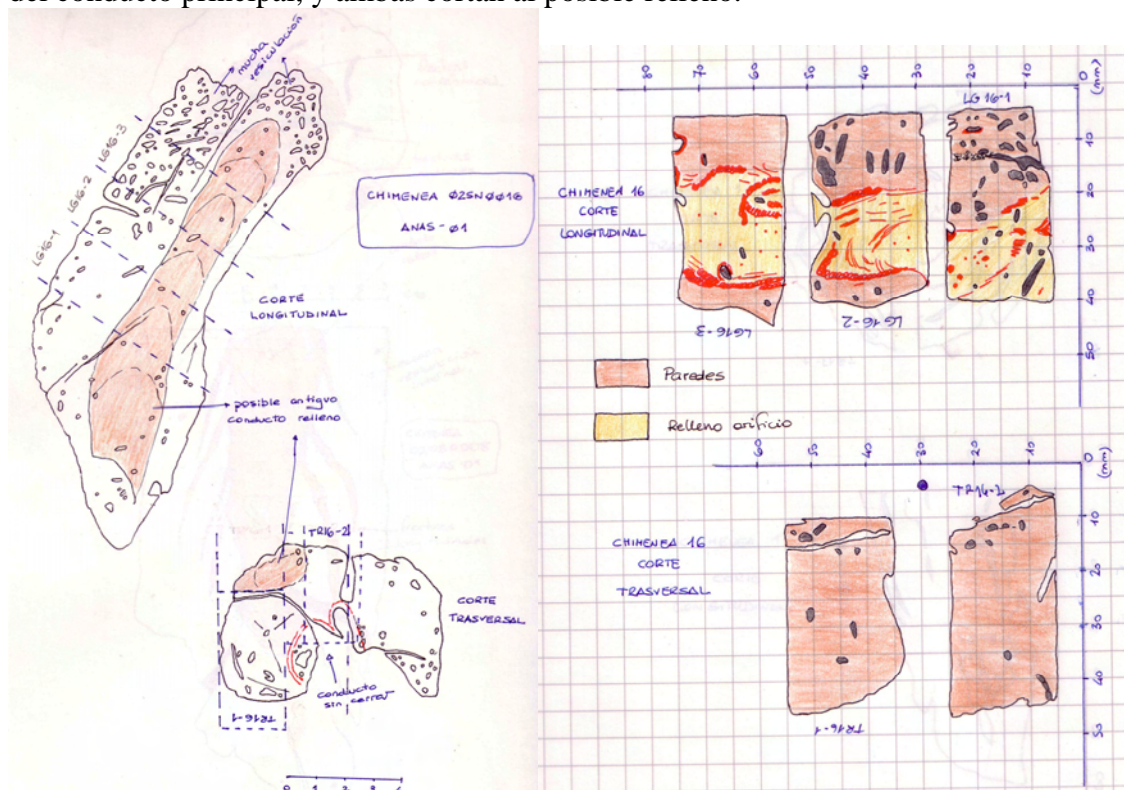
Granos no esqueléticos: (9,21 frente a 3,65%)

Minerales de hierro:

Pocas texturas framboidales de oxihidróxidos: no se hace reconocimiento en microsonda.

Chimenea 02SN0016-AN01

Se corta la chimenea de forma trasversal a la altura del extremo basal, y posteriormente se corta de forma longitudinal sin llegar a alcanzar el conducto no relleno observado en muestra de mano. Del corte longitudinal salen tres láminas que cortan a un posible relleno de otro conducto que queda visible al realizar este corte longitudinal. Del corte trasversal salen dos láminas, una de ellas contiene la parte correspondiente al agujero del conducto principal, y ambas cortan al posible relleno.



IZQUIERDA. Esquema de los cortes realizados a la chimenea 16, con disposición de las láminas delgadas con respecto a los principales rasgos de la misma. DERECHA. Esquema láminas cortes trasversal y longitudinal con distribución de las texturas de relleno de conductos y paredes.

Matriz micrítica con granos de cuarzo de bordes angulosos, restos de foraminíferos bien conservados y pellets carbonáticos, como constituyentes principales. La matriz tiene como constituyentes principales carbonato microcristalino y oxihidróxidos de hierro. Se observan dos texturas con diferencias apreciables en el contenido en granos esqueléticos y no esqueléticos además de en su tamaño. La textura 1 constituye las paredes de la chimenea, y presenta un mayor contenido en granos esqueléticos y no esqueléticos y un tamaño mayor de estos. Esta textura contiene multitud de framboides y cristales euhedrales (oxihidróxidos) siendo más abundantes hacia zonas cercanas al conducto. La textura 2 se extiende por el interior de la chimenea, su contenido en matriz es mayor y los granos son de tamaño más pequeño. La separación entre texturas es nítida y está constituida por grandes enjambres de framboides y cristales euhedrales no vistos en ninguna chimenea estudiada.

Porcentajes componentes:

Matriz: Variaciones del 78,1% en la textura 1 correspondiente a las paredes de la chimenea y del 85,95% en la textura 2 correspondiente a la parte central de la chimenea.

Los mayores porcentajes de oxihidróxidos de hierro dentro de la matriz se encuentran asociados a la textura 2 (10,99%) en el límite con la textura 1. El porcentaje de oxihidróxidos de hierro en la textura 1 es del 2,27%.

Porosidad. Compuesta principalmente por vacuolas y fracturas que recorren la chimenea manera longitudinal. Se ha observado una mayor porosidad asociada a la textura 1 (8,14%) frente a la textura 2 (3,6%). El cierre de la porosidad secundaria (fracturas) está constituido por cemento esparítico y micrítico con oxihidróxidos de hierro con morfología framboidal. Cuando el carbonato microcristalino rellena porosidad presenta menor contenido en oxihidróxidos de hierro y está asociada a granos de menor tamaño. La mayor concentración de vacuolas se registra en paredes de la chimenea y en la parte superior de la chimenea (ver esquema).

Clastos:

Granos esqueléticos: 2,54% en textura 1 y 1,26% en textura 2

Foraminíferos (globigerináceos, globorrotálidos, lituoláceos, miliólidos, etc.). Conchas bien conservadas, aunque algunas de ellas presentan signos de corrosión por parte de la matriz (carbonato microcristalino rico en hierro, principalmente). Pocas se presentan fracturadas. El interior de las conchas mejor conservadas puede estar vacío (porosidad primaria) o relleno por carbonato microcristalino, cemento esparítico y/o oxihidróxidos de hierro con morfologías framboidales.

Restos no distinguibles. Se trata de restos fracturados que podrían atribuirse a bivalvos, foraminíferos e incluso a ostrácodos.

Granos no esqueléticos: 11,21% en textura 1 y 9,19% en textura 2

Cuarzo. Granos de cuarzo de bordes angulosos y bien conservados, aunque algunos muestran corrosión por parte de la matriz micrítica lo que les confiere bordes redondeados. También se presentan con fracturas internas por donde ha avanzado la corrosión.

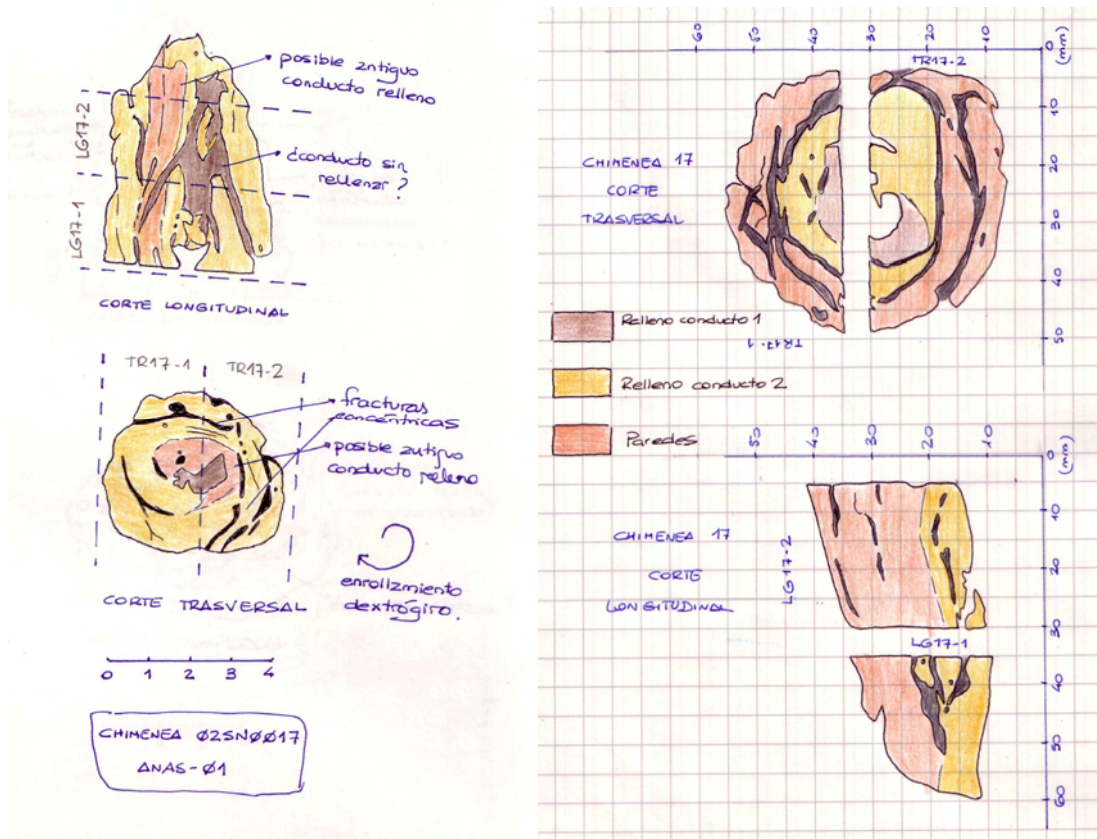
Otros granos identificados. Filosilicatos (no se puede llegar a establecer la mineralogía de los mismos), con bordes redondeados y más corroidos por la matriz y asociados a oxihidróxidos de hierro en algunos casos. Feldespatos con características similares a los granos de cuarzo, quizás con mayor corrosión en el interior. Óxidos de hierro y titanio, bordes angulosos rodeados por pátina de oxihidróxidos de hierro y asociados a oxihidróxidos con morfología framboidal.

Minerales de hierro (Mineralogía: oxihidróxidos):

- **Framboides diseminados** en la matriz micrítica. Presentan formas esféricas y euhedrales (hábitos octaédricos principalmente). Más abundantes en textura 1.
- **Enjambres o racimos de framboides.** Muy abundantes en la textura 2 en el límite entre paredes y relleno de conducto. Suelen presentar formas euhedrales con hábitos cúbicos y octaédricos.
- **Multiframboides** relleno de porosidad primaria en el interior de la matriz y en el interior de conchas de foraminíferos. Formas subesféricas y euhedrales con hábitos octaédricos y cúbicos. También en relleno de fracturas.
- En bordes de chimenea, fracturas (diferenciando conducto de paredes) y rodeando vesículas, con morfologías **bandeadas**.

Chimenea 02SN0017-AN01

Se corta la chimenea de forma transversal primero y posteriormente longitudinal, con corte del conducto. Del corte transversal salen dos láminas. Del corte longitudinal salen otras dos láminas que cortan al conducto. Problemas al realizar los cortes con las paredes de la chimenea. El aspecto en corte es el del enrollamiento de las paredes dejando el conducto en el interior.



IZQUIERDA. Esquema de los cortes realizados a la chimenea 17 y disposición de las diferentes láminas generadas respecto a la estructura de la chimenea. DERECHA. Esquema láminas cortes transversal y longitudinal con distribución de las texturas de relleno de conductos y paredes.

Carbonato microcristalino con granos de cuarzo de bordes angulosos, restos de foraminíferos bien conservados y pellets carbonáticos, como constituyentes principales. La matriz tiene como constituyentes principales carbonato microcristalino y oxihidróxidos de hierro. Se diferencian 4 tipos de texturas.

La textura 1 se corresponde con las paredes de la chimenea, presenta clastos de pequeño tamaño y poco abundantes, foraminíferos de tamaño grande (comparado con el de los clastos) y pelloides de pequeño tamaño (menor que clastos). Los granos de cuarzo y carbonatos presentan bordes angulosos con corrosión por parte de la matriz. En esta textura existen grupos de framboides de gran tamaño, óxidos de hierro y titanio, y la porosidad es abundante. En la textura 1 se observan fábricas con framboides de pequeño tamaño en grupos con morfologías elipsoidales. También se observa relleno de porosidad y fracturas con cuarzo prismático.

La textura 2 se corresponde con relleno de conducto. Existe una separación mediante fracturas que delimitan el relleno de las paredes con pátinas de oxihidróxidos de hierro a

lo largo de las fracturas. Es más heterogénea que la textura 2 pero con características similares: los clastos son en general más abundantes. Se producen acumulaciones de clastos y foraminíferos en zonas de fracturas y cercanas a las paredes. También presenta pelloides.

La textura 3 es de relleno de fracturas (en textura 1 y 2) con mayor contenido en hierro (colores más oscuros) y mayor contenido en clastos que además son de mayor tamaño. Existe una mejor conservación de los clastos y los foraminíferos.

La textura 4 presenta colores más claros que la textura 2. Suele delimitar un relleno de huecos más interno. Entre textura 2 y 4 existe separación por fracturas y no por pátinas de oxihidróxidos de hierro. El resto de características es similar a la textura 4. Sin embargo con textura 3 el límite está delimitado por oxihidróxidos de hierro. Se observan diferencias de color que delimitan bandas paralelas a los límites.

Porcentajes componentes:

Matriz: La textura 3 presenta porcentajes menores (58,33%) que la textura 1 y 2 (77,41 y 89,25% respectivamente). Además, los oxihidróxidos de hierro en la matriz son más abundantes en textura 3 (8,33 frente a 3,38 y 2,87%).

Porosidad. Dentro de la porosidad primaria se ha incluido a las vacuolas y conductos formados durante el crecimiento de la chimenea. Muy abundante en textura 1 (18,18%) frente a textura 2 (5,38%) siendo nula en textura 3.

Clastos:

Granos esqueléticos: (0,26% textura 1, 0 textura 2 y 8,33% textura 3)

Granos no esqueléticos: (4,2% textura 1, 5,4 textura 2 y 33,4% textura 3)

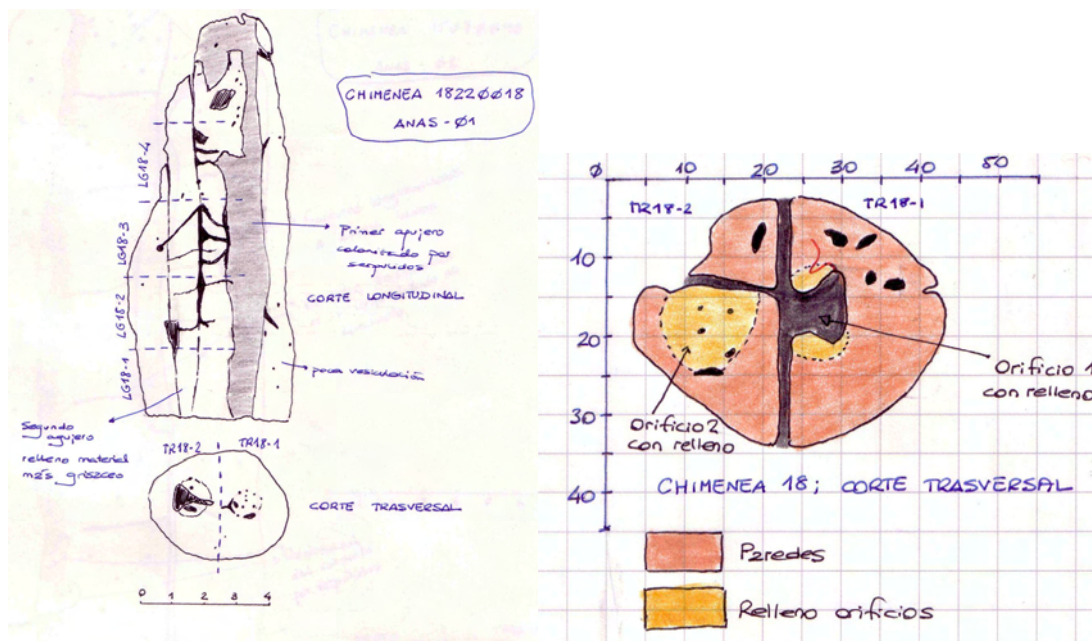
Minerales de hierro:

Mineralogía: oxihidróxidos.

Grupos de framboides de pequeño tamaño con morfologías elipsoidales. Oxihidróxidos de hierro con hábito acicular (posible origen primario) y euhedral. Algunas agrupaciones de framboides subesféricos relleno de porosidad interna.

Chimenea 18220018-AN01

Se corta la chimenea de forma trasversal primero y posteriormente longitudinal de tal manera que corte los dos conductos. Del corte trasversal salen dos láminas cada una de las cuales corta de manera independiente cada uno de los conductos. Del corte longitudinal salen 4 láminas que cortan a los dos conductos.



IZQUIERDA. Esquema de los cortes realizados a la chimenea 18 y la disposición de las diferentes láminas generadas respecto a la estructura de la chimenea. DERECHA. Esquema láminas corte trasversal con distribución de las texturas de relleno de conductos y paredes en las mismas.

La textura observada como principal constituyente de la chimenea presenta porcentajes altos de granos con respecto a la matriz que son mayores que los observados en otras chimeneas. Pueden diferenciarse zonas sin granos, es decir, solo carbonato microcristalino como componente formando posibles canales de circulación de fluidos con cierre de los mismos con carbonato microcristalino. Destaca el poco contenido en minerales de hierro con respecto al resto de chimeneas estudiadas. Por otro lado se observa una textura de relleno de conductos compuesta principalmente por carbonato microcristalino y con escasez o ausencia de granos.

Porcentajes componentes:

Matriz: Contenido medio del 68,40%, correspondiente un 66,45% a carbonato microcristalino y un 1,95% a oxihidróxidos de hierro.

Porosidad 0,68%. Dentro de la porosidad primaria se ha incluido a las vacuolas formadas durante el crecimiento de la chimenea, aunque en general se puede decir que es muy baja.

Clastos

Granos esqueléticos: 8,19%

Foraminíferos (Miliólidos, globigerináceos, globorrotálidos, lituoláceos, etc.). Conchas bien conservadas en general.

Otros restos distinguibles: espículas y placas de equinodermos fracturadas aunque con bordes nítidos bien conservados.

Restos no distinguibles. Se trata de restos fracturados que podrían atribuirse a bivalvos, foraminíferos e incluso a ostrácodos.

Granos no esqueléticos: 22,63%

Cuarzo. Granos de cuarzo de bordes angulosos y bien conservados.

Otros granos identificados. Filosilicatos (no se puede llegar a establecer la mineralogía de los mismos), con bordes redondeados y más corroídos por la matriz y asociados a oxihidróxidos de hierro en algunos casos. Feldespatos con características similares a los granos de cuarzo, quizás con mayor corrosión en el interior. Óxidos de hierro y titanio, bordes angulosos rodeados por pátina de oxihidróxidos de hierro.

Minerales de hierro:

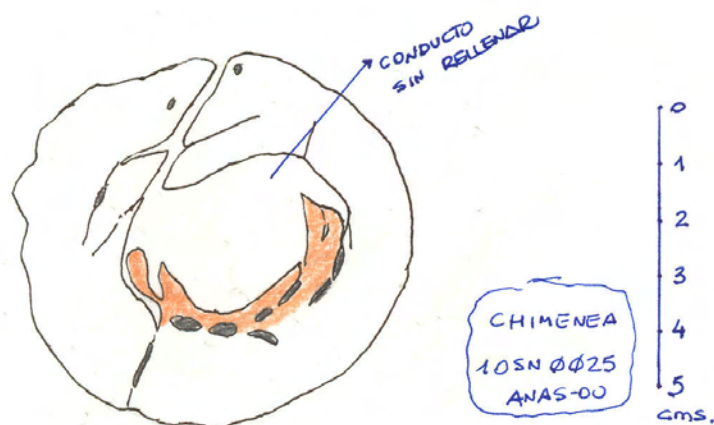
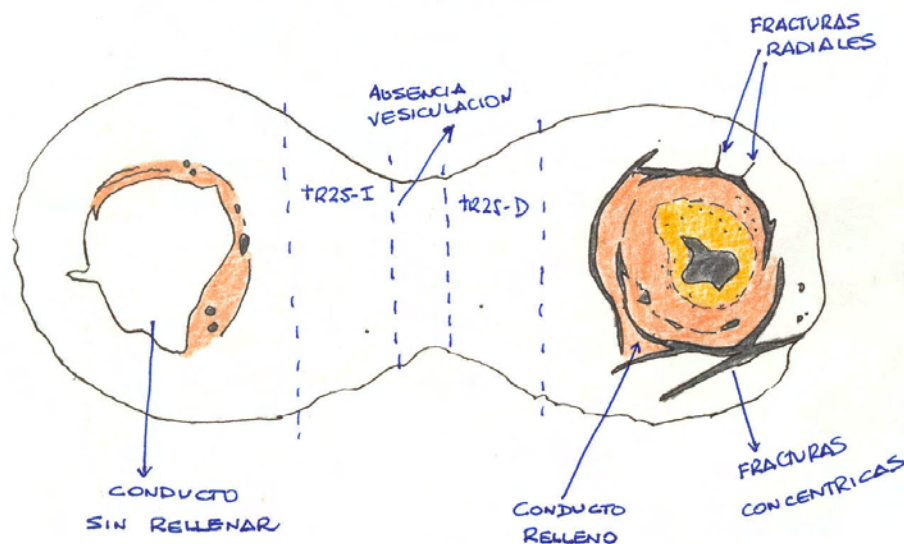
Destaca la presencia de framboides y relleno de conchas de foraminíferos con sulfuros de hierro. En algunas conchas coexisten sulfuros y oxihidróxidos de hierro. El interior de las conchas de los foraminíferos es el lugar donde más mineralizaciones se observan. Pocas mineralizaciones diseminadas y ocupando porosidad intraclasto. Pocas texturas framboidales y más texturas euhedrales tanto en sulfuros como en oxihidróxidos de hierro.

Más mineralizaciones en partes más externas, cercanas a la pared. En texturas de relleno de antiguos orificios no se observan casi mineralizaciones o tienen tamaños muy pequeños para su estudio mediante microsonda electrónica (<10 µm).

- **Framboides y cristales euhedrales** relleno de porosidad primaria en el interior de conchas de foraminíferos. Tamaños muy pequeños, en general de unas 10 µm, aunque también más pequeñas. Dificultad para su estudio mediante microsonda electrónica.
- **Masas recristalizadas** sin texturas framboidales aunque pueden presentar restos de antiguos framboides.

Chimenea 10090025-AN00

Se realizaron dos cortes trasversales. Uno corta a los dos conductos (se sacan dos láminas) y otro en la parte inferior solo corta a uno (no se hacen láminas).

**CORTES TRASVERSALES**

Esquema de los cortes realizados a la chimenea 25 con ubicación de las láminas respecto a los principales rasgos de la muestra.

Carbonato microcristalino con granos de cuarzo de bordes angulosos, restos de foraminíferos bien conservados y pellets carbonáticos, como constituyentes principales. La matriz tiene como constituyentes principales carbonato microcristalino y oxihidróxidos de hierro. Solo se observa una textura. Las láminas no cortan zonas de conducto taponadas por dificultad para realizar los cortes. Presenta altos porcentajes de matriz respecto a granos esqueléticos y no esqueléticos y la porosidad es nula.

Porcentajes componentes:

Matriz: 89,37% con 0,4% de oxihidróxidos de hierro.

Porosidad: Nula

Clastos

Granos esqueléticos: 3,74%

Foraminíferos (globigerináceos, globorrotálidos, lituoláceos, miliólidos, etc.). Conchas bien conservadas. Pocas se presentan fracturadas. Algunos foraminíferos de gran tamaño presentan aureolas de oxihidróxidos de hierro alrededor que pueden representar huecos rellenos con material con mayor porcentaje de granos y de hierro.

Restos no distinguibles. Se trata de restos fracturados que podrían atribuirse a bivalvos, foraminíferos e incluso a ostrácodos.

Granos no esqueléticos: 6,89%

Cuarzo. Granos de cuarzo de bordes angulosos y bien conservados, aunque algunos muestran corrosión por parte de la matriz micrítica lo que les confiere bordes redondeados.

Pellets irregulares con bordes bien definidos.

Otros granos identificados. Filosilicatos (no se puede llegar a establecer la mineralogía de los mismos), con bordes redondeados y más corroidos por la matriz y asociados a oxihidróxidos de hierro en algunos casos. Feldespatos con características similares a los granos de cuarzo, quizás con mayor corrosión en el interior. Óxidos de hierro y titanio, bordes angulosos rodeados por pátina de oxihidróxidos de hierro.

Minerales de hierro:

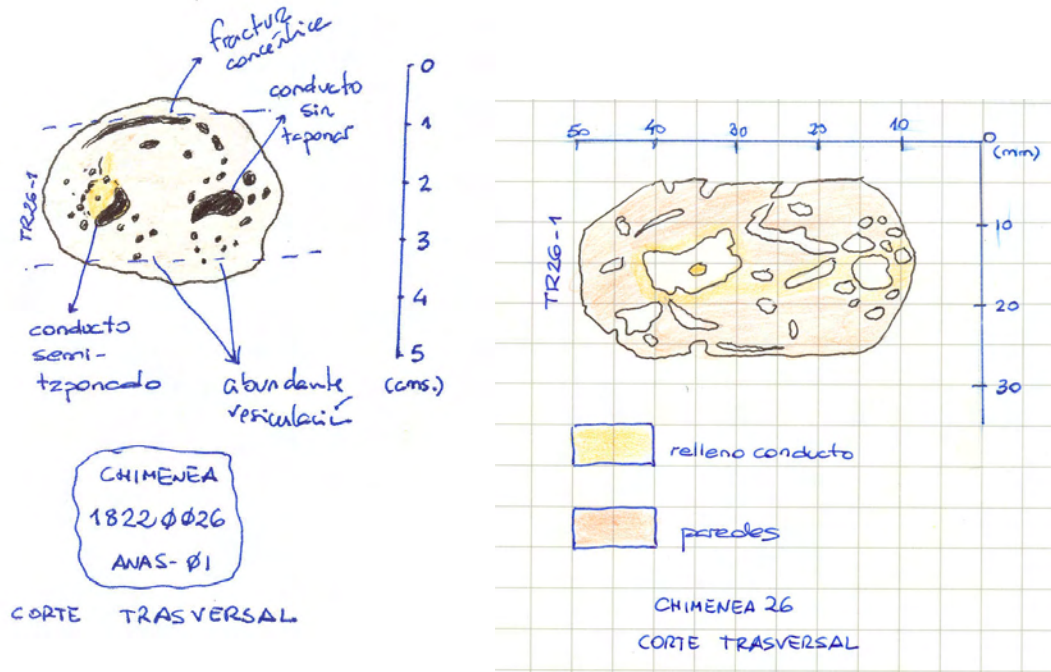
Mineralogía: oxihidróxidos.

Rellenando porosidad intraclastos e interclastos (conchas de foraminíferos) y en porosidad generada por vacuolas.

- **Framboides diseminados** en la matriz micrítica.
- **Multiframboides y racimos** relleno de porosidad en el interior de la matriz y en el interior de conchas de foraminíferos. Suelen presentar uniformidad de tamaños en las agrupaciones, aunque puede haber variaciones entre agrupaciones que rellenan la misma porosidad.
- **Masiva** en fracturas y alrededor de algunas vacuolas.

Chimenea 18220026-AN01

Se corta la chimenea de forma trasversal cortando los dos conductos, obteniéndose una sola lámina. Dificultad para hacer la lámina por la debilidad del material y la gran cantidad de vacuolas y porosidad.



IZQUIERDA. Esquema del corte trasversal realizado a la chimenea 26 y la disposición de la lámina generada respecto a la estructura de la chimenea. **DERECHA.** Esquema de la lámina, donde se observa su disposición con respecto a los dos agujeros, las dos texturas, una que constituye el armazón de la chimenea y la otra el relleno de orificios, y las principales características del corte: vesículas y orificios de circulación de fluidos.

Se observan dos texturas. Una constituye el armazón de la chimenea (paredes) y puede clasificarse como gruesa en el sentido de presentar porcentajes altos de granos con respecto a la matriz y a porcentajes encontrados en otras chimeneas. Pueden diferenciarse zonas sin granos, es decir, solo carbonato microcristalino como componente formando posibles canales de circulación de fluidos con cierre de los mismos con carbonato microcristalino. Destaca el poco contenido en oxihidróxidos y otros minerales de hierro con respecto al resto de chimeneas estudiadas. Por otro lado se observa una textura de relleno de conductos con granos más abundantes y de mayor tamaño. También se observan texturas diferentes en relleno de huecos con porcentajes de granos todavía mayores que en rellenos de conductos aunque con tamaños similares o incluso menores. El límite entre la textura de las paredes y la de relleno de conductos es nítido con orientación de clastos paralela a dicho límite y gradación de tamaños lo que puede interpretarse como textura de flujo. Las diferentes texturas se corresponden con las paredes de la chimenea y relleno de conductos y huecos, sin llegar a taponarse por lo que presentan porcentajes de granos mayores que otros rellenos. El alto porcentaje de granos esqueléticos y no esqueléticos y de porosidad indican una velocidad de expulsión de fluidos alta.

Porcentajes componentes:

Matriz: Contenido medio del 52,3%

Porosidad 22,6%. Dentro de la porosidad primaria se ha incluido a las vacuolas formadas durante el crecimiento de la chimenea, siendo muy alta en esta chimenea.

Clastos

Granos esqueléticos: 7,87%

Foraminíferos (Miliólidos, globigerináceos, globorrotálidos, lituoláceos, etc.). Conchas bien conservadas en general.

Otros restos distinguibles: espículas y placas de equinodermos fracturadas aunque con bordes nítidos bien conservados. Ostrácodos.

Restos no distinguibles. Se trata de restos fracturados que podrían atribuirse a bivalvos, foraminíferos e incluso a ostrácodos.

Granos no esqueléticos: 17,24%

Cuarzo. Granos de cuarzo de bordes angulosos y bien conservados.

Otros granos identificados. Filosilicatos (no se puede llegar a establecer la mineralogía de los mismos), con bordes redondeados y más corroidos por la matriz y asociados a oxihidróxidos de hierro en algunos casos. Feldespatos con características similares a los granos de cuarzo, quizás con mayor corrosión en el interior. Óxidos de hierro y titanio, bordes angulosos rodeados por pátina de oxihidróxidos de hierro.

Minerales de hierro

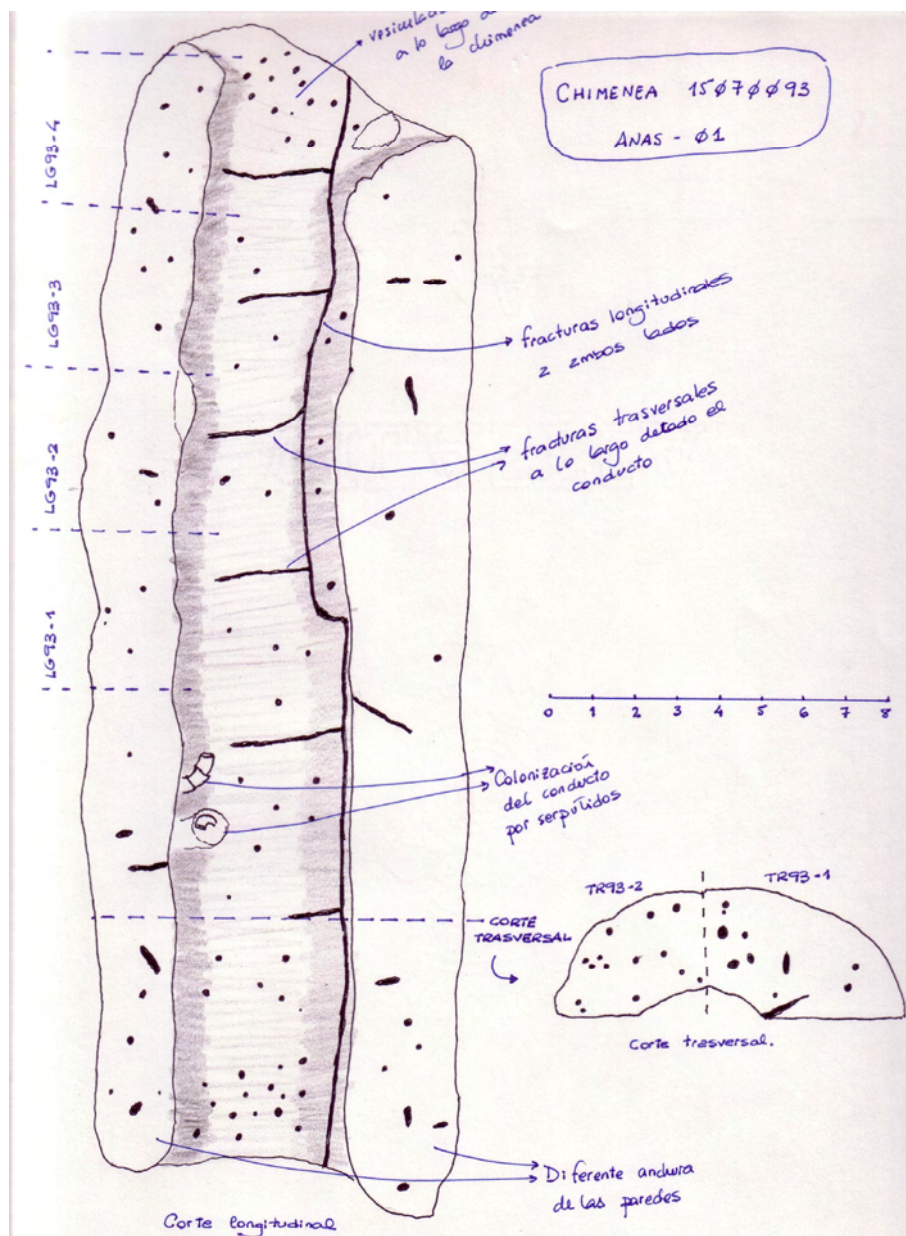
Destaca la presencia de cristales euhedrales, framboides y relleno de conchas de foraminíferos con sulfuros de hierro. En algunas conchas coexisten sulfuros y oxihidróxidos de hierro. El interior de las conchas de los foraminíferos es el lugar donde más mineralizaciones se observan. Pocas mineralizaciones diseminadas y ocupando porosidad intraclasto.

Pocas texturas framboidales y más texturas euhedrales tanto en sulfuros como en oxihidróxidos de hierro.

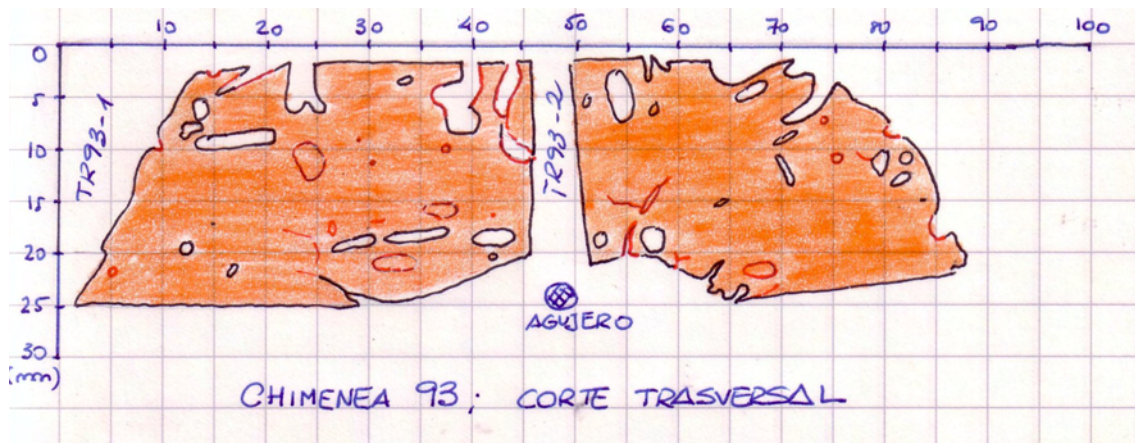
Más mineralizaciones en partes más externas, cercanas a la pared. En texturas de relleno de antiguos orificios no se observan casi mineralizaciones o tienen tamaños muy pequeños para su estudio mediante microsonda electrónica (<10 µm).

Chimenea 15070093-AN01

Se corta la chimenea por la mitad de manera longitudinal. Una de las mitades se guarda íntegra para devolverla al IGME. La otra mitad se utiliza para realizar las muestras siguiendo los criterios de corte longitudinal y transversal. Corte longitudinal: se elige la pared más estrecha para sacar cuatro láminas LG93-1 a LG93-4 (ver esquema). Corte transversal: dos láminas, TR93-1 y TR93-2, ya que el corte transversal solo contiene la mitad de la circunferencia de la chimenea.



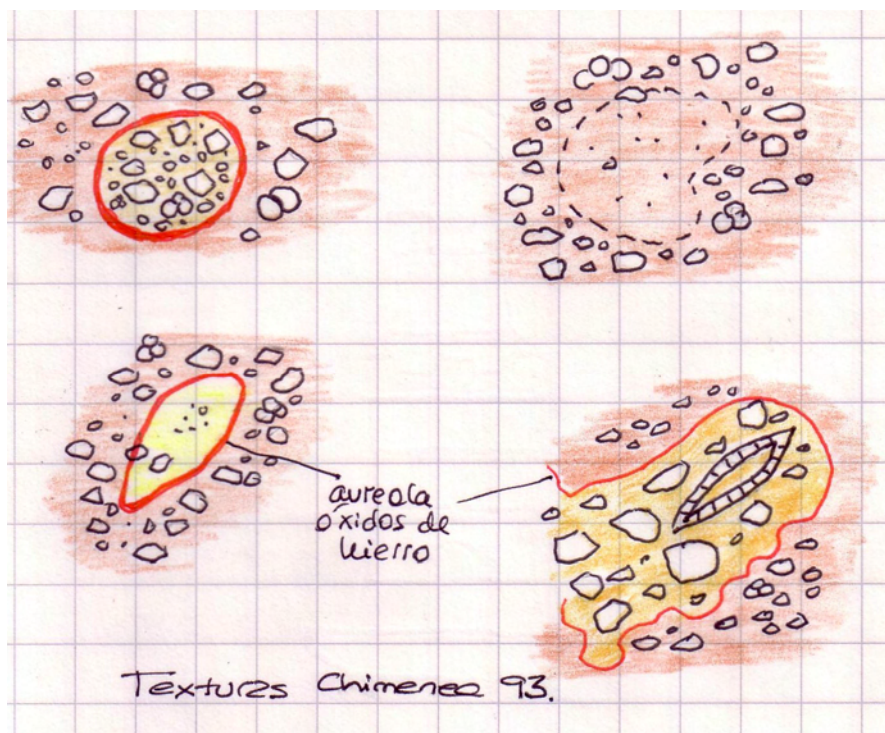
Esquema de los cortes longitudinal y transversales realizados a la chimenea 93 con disposición de las láminas con respecto de los rasgos más importantes de la misma.



Esquema de las láminas del corte trasversal y rasgos más importantes: vesículas y aureolas de oxihidróxidos alrededor de zonas de la chimenea.

Solo se observa una textura en la chimenea (paredes). Dicha textura puede clasificarse como gruesa en el sentido de presentar porcentajes altos de granos con respecto a la matriz y a porcentajes encontrados en otras chimeneas. En algunos lugares el porcentaje de granos es superior al de la matriz. Los granos de cuarzo presentan una buena conservación y se observan aureolas de oxihidróxidos de hierro que llegan a englobar material de distintas características. En general, el contenido en hierro es alto, con menor contenido en el interior de las aureolas. Se han distinguido cuatro tipos de fábricas de carbonatos:

1. Aureolas de oxihidróxidos de hierro delimitando un posible relleno de vesículas. El interior presenta menor contenido en hierro y mayor porcentaje de granos, aunque de tamaños similares a los de alrededor.
2. Aureolas de oxihidróxidos de hierro delimitando una cavidad (no vesícula) con el interior con mucho menor contenido en hierro y menor porcentaje de granos. Incluso los que se observan en el interior tienen un tamaño mucho menor.
3. Aureolas de oxihidróxidos de hierro irregulares delimitando un hueco (no vesícula) con el interior relleno de material con porcentaje de granos mayor y además un mayor tamaño de estos. El contenido en hierro del interior también es menor.
4. Posibles huecos sin aureola de oxihidróxidos de hierro alrededor pero con un interior relleno de material con porcentajes de granos y tamaños menores que el material de alrededor. El contenido en hierro es similar entre interior y exterior.



Esquema de las fábricas con aureolas de oxihidróxidos alrededor de clastos y carbonato microcristalino de diferentes características que el resto.

Porcentajes componentes:

Matriz: 66,67% con 5,44% de oxihidróxidos de hierro

Porosidad 4,43% siendo mayor en bordes de chimenea donde se aprecian vesículas de pequeño tamaño. Dentro de la porosidad primaria se ha incluido a las vacuolas formadas durante el crecimiento de la chimenea, aunque en general se puede decir que es baja, ya que la mayoría se encuentra cerrada por material similar al resto.

Clastos.

Granos esqueléticos: 4,9%

Foraminíferos (Miliólidos, globigerináceos, globorrotálidos, lituoláceos, etc.). Conchas bien conservadas en general.

Otros restos distinguibles: espículas y placas de equinodermos fracturadas aunque con bordes nítidos bien conservados.

Restos no distinguibles. Se trata de restos fracturados que podrían atribuirse a bivalvos, foraminíferos e incluso a ostrácodos.

Granos no esqueléticos: 22,7%

Cuarzo. Granos de cuarzo de bordes angulosos y bien conservados.

Otros granos identificados. Filosilicatos (no se puede llegar a establecer la mineralogía de los mismos), con bordes redondeados y más corroidos por la matriz y asociados a oxihidróxidos de hierro en algunos casos. Feldespatos con características similares a los granos de cuarzo, quizás con mayor corrosión en el interior. Óxidos de hierro y titanio, bordes angulosos rodeados por pátina de oxihidróxidos de hierro.

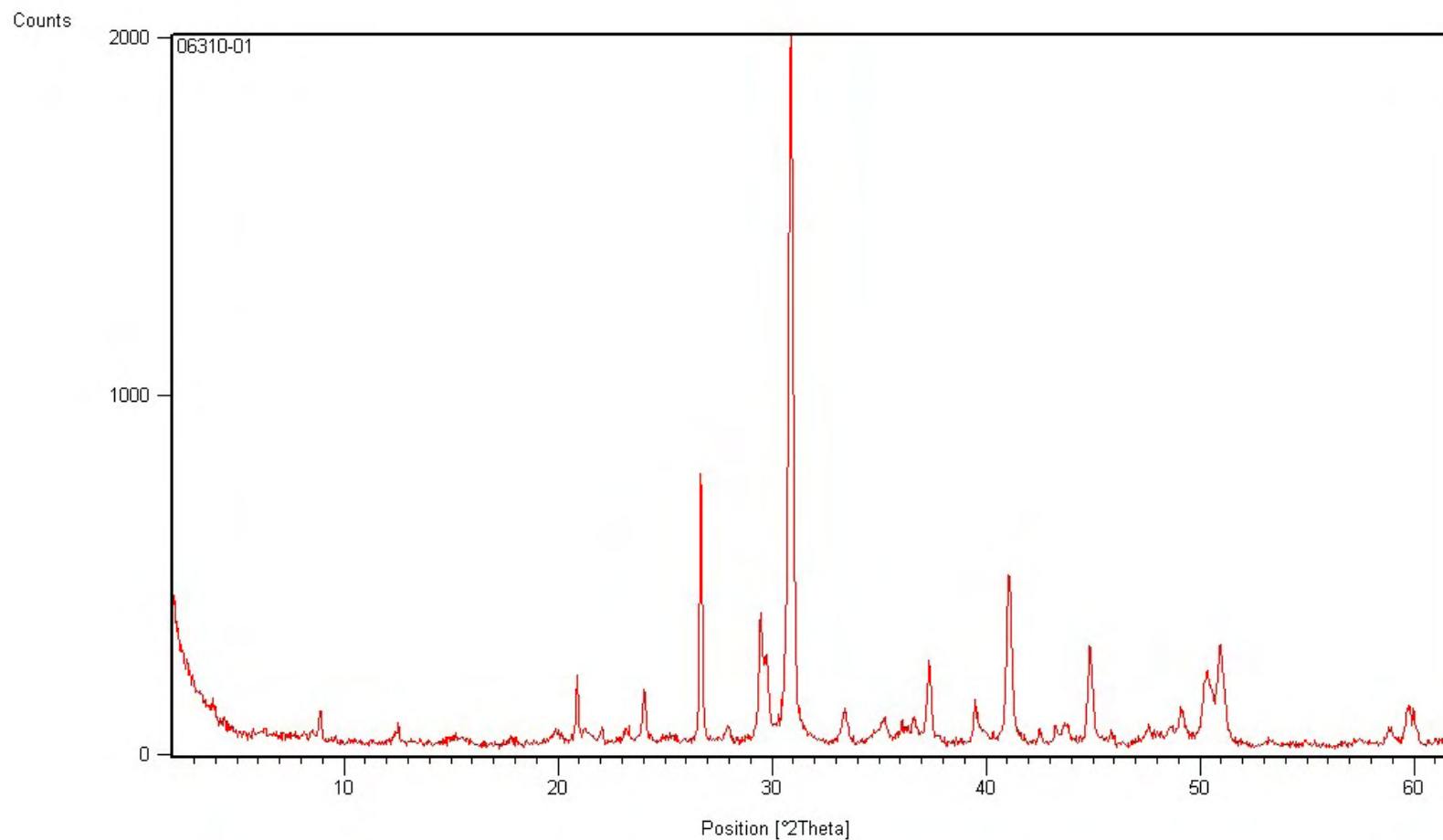
Minerales de hierro:

Mineralogía: oxihidróxidos de hierro.

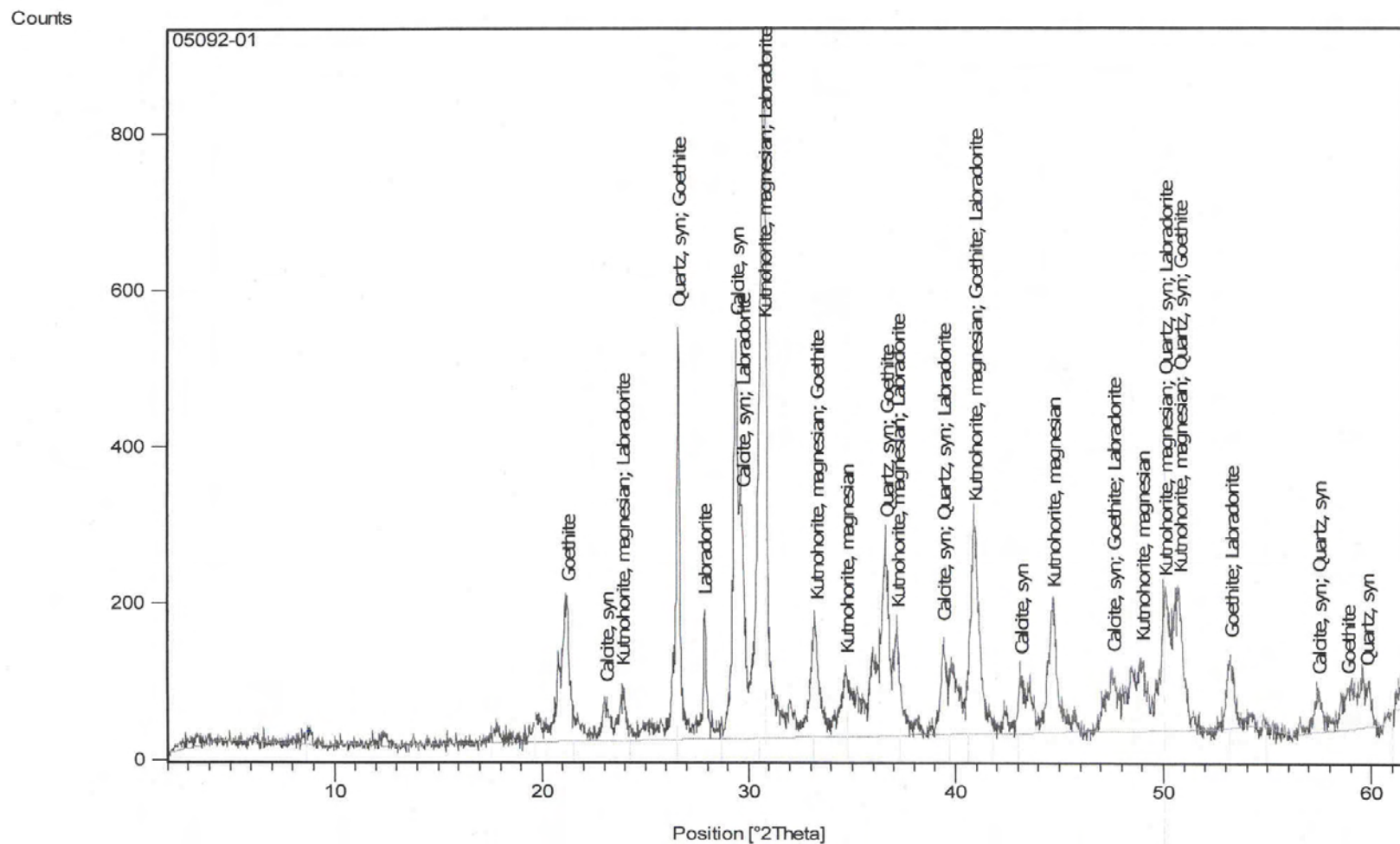
El interior de las conchas de los foraminíferos son los lugares donde más mineralizaciones se observan. En algunas de ellas ocupan el interior y forman una aureola, con textura framboidal, alrededor de la concha.

- Aureolas de oxidación con formas elipsoidales e irregulares delimitando espacios de menor contenido en hierro. Texturas framboidales sobre todo en interior de conchas de foraminíferos aunque también diseminadas y ocupando porosidad intraclastos.
- **Framboides diseminados** en la matriz micrítica con tamaños muy pequeños ($>5\ \mu\text{m}$).
- **Multiframboides y agrupaciones de framboides** rellenando porosidad primaria en el interior de la matriz y en conchas de foraminíferos.
- **Framboides asociados a filosilicatos.** Ocupan espacios entre láminas.
- **Framboides en masas de clastos.** Destacar esta textura no observada hasta ahora, donde una masa de clastos contiene framboides en zonas de contacto de granos ocupando posible porosidad generada entre ellos.

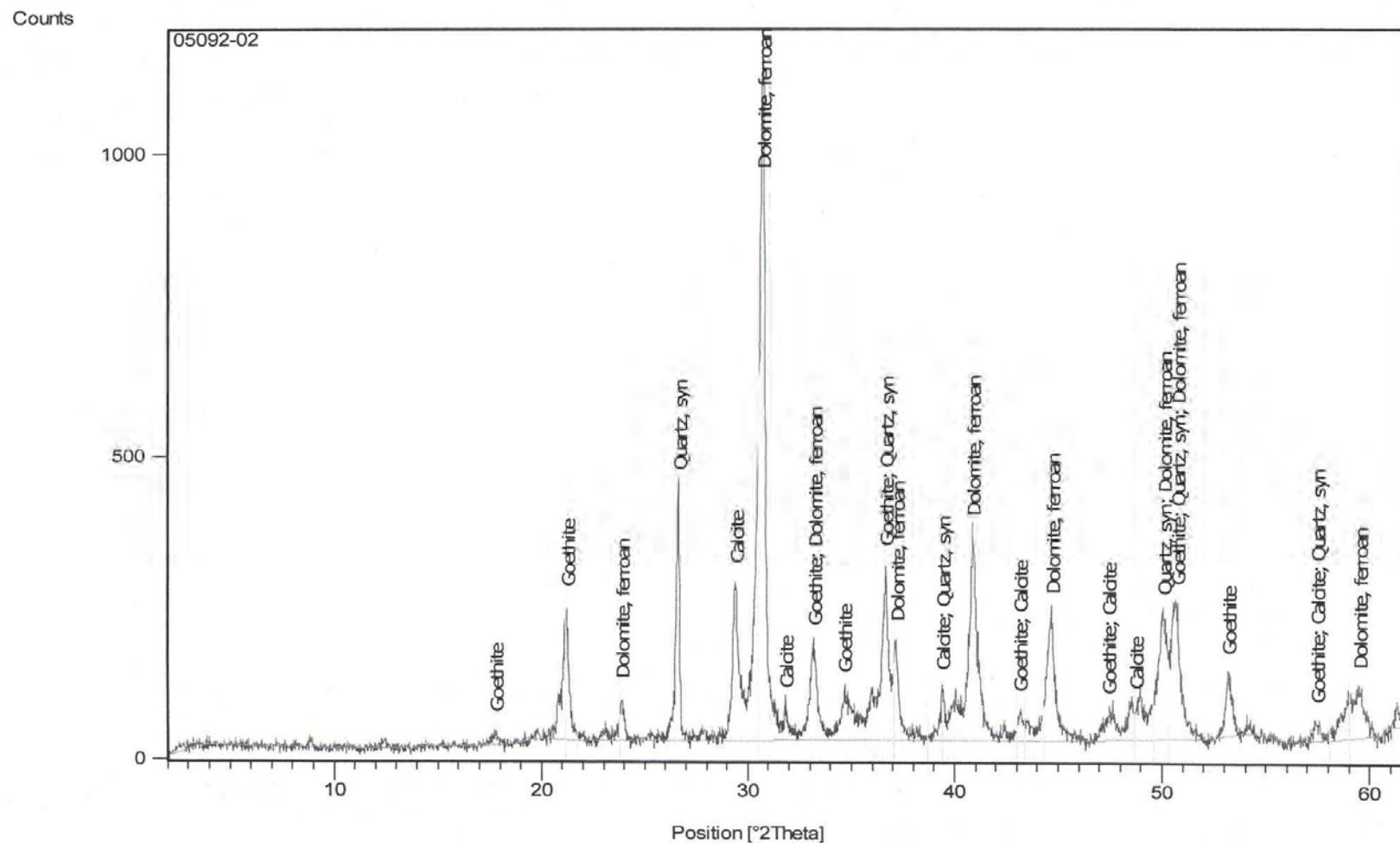
ANEXO III. Datos experimentales mineralógicos y geoquímicos. Mineralogía chimeneas (difracción de rayos X). Geoquímica elementos mayores, menores, traza y tierras raras (fluorescencia de rayos X e ICPMS). Geoquímica de compuestos orgánicos (HPLC y SPME-GC/MS). Geoquímica elementos mayores y traza de oxihidróxidos y sulfuros (microsonda electrónica)

*Anexo III.1. Diagramas DRX de chimeneas***Chimenea 10550003-AN00**

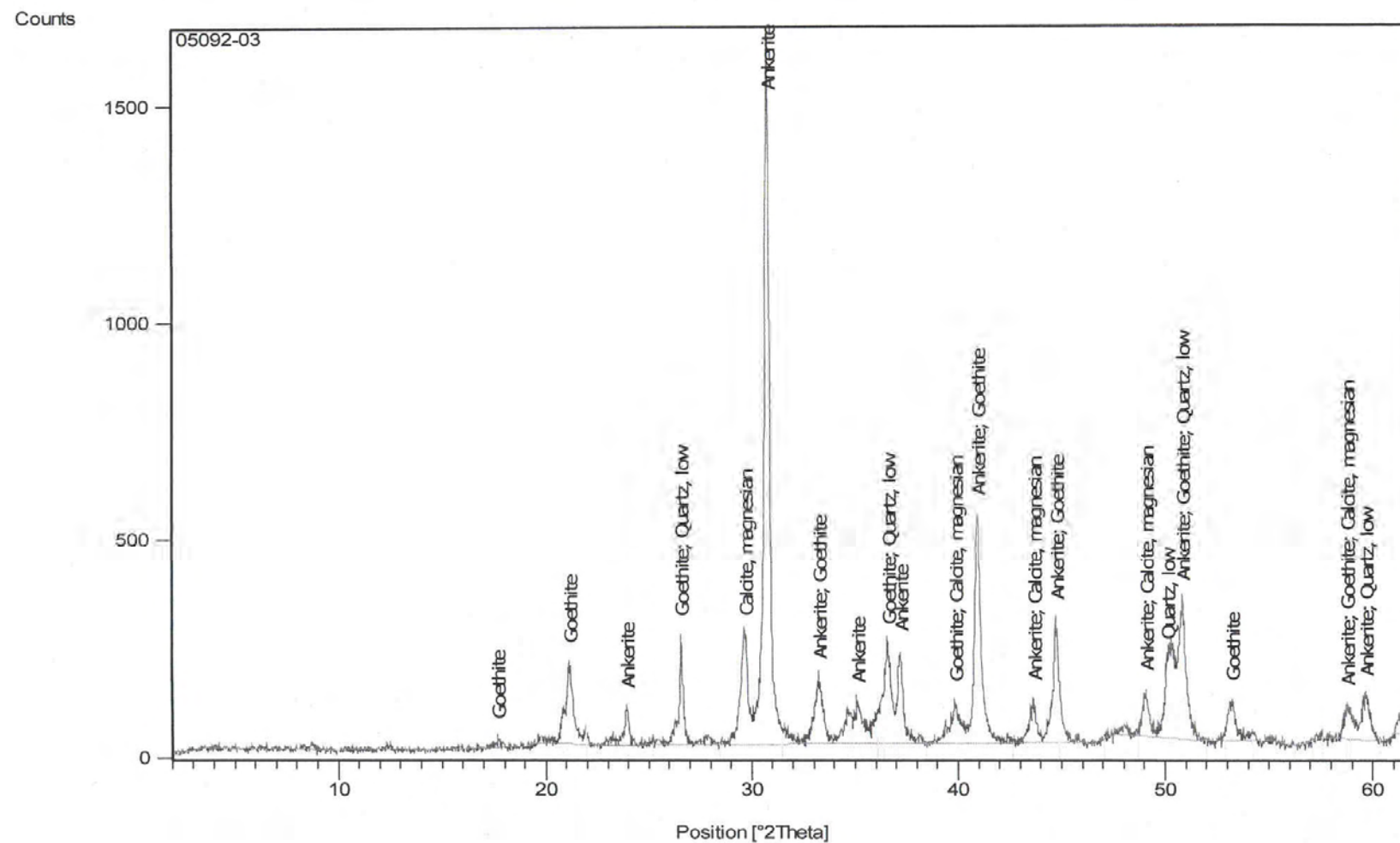
Chimenea 10SN0004-AN00

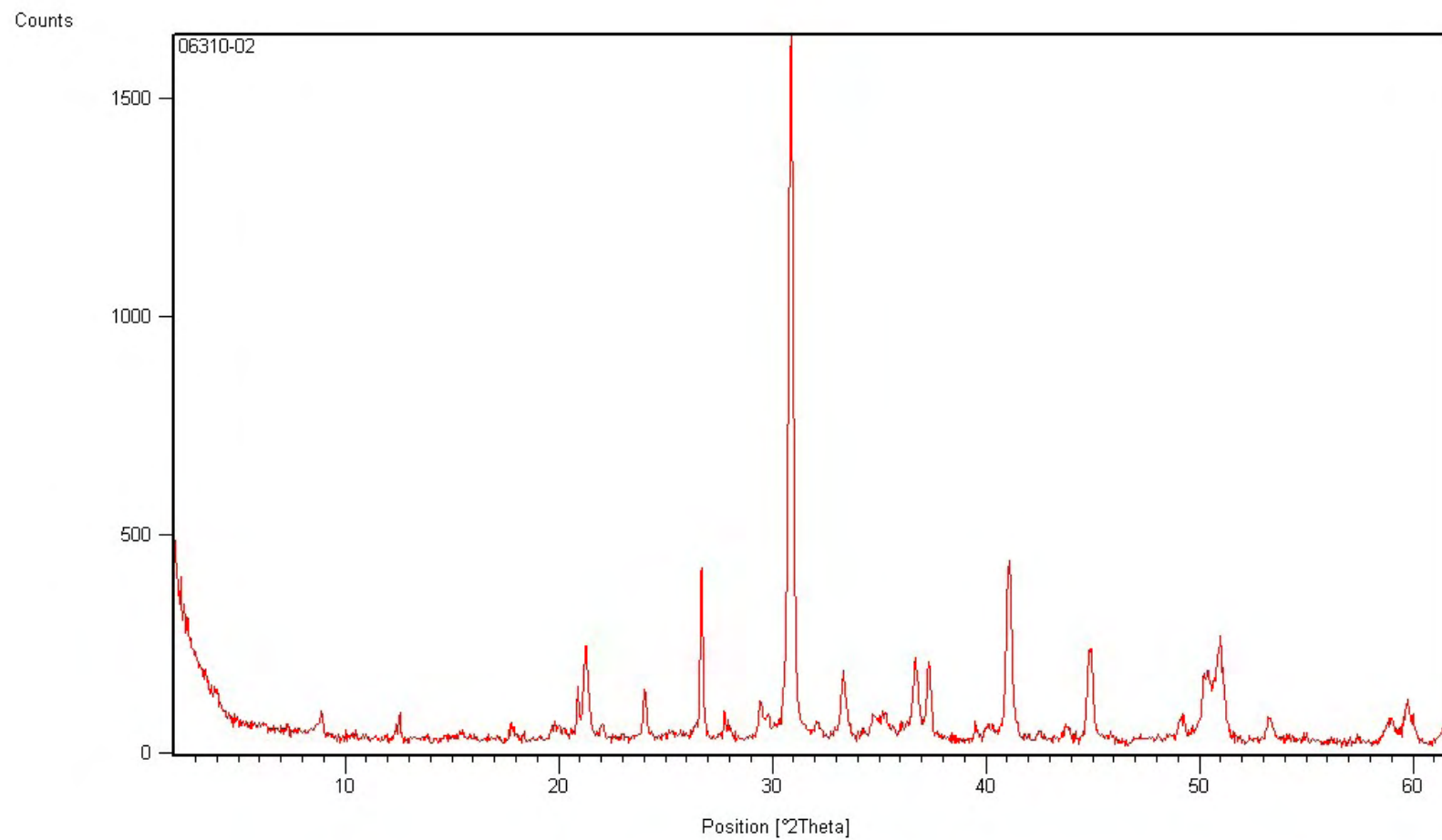


Chimenea 10SN0005-AN00

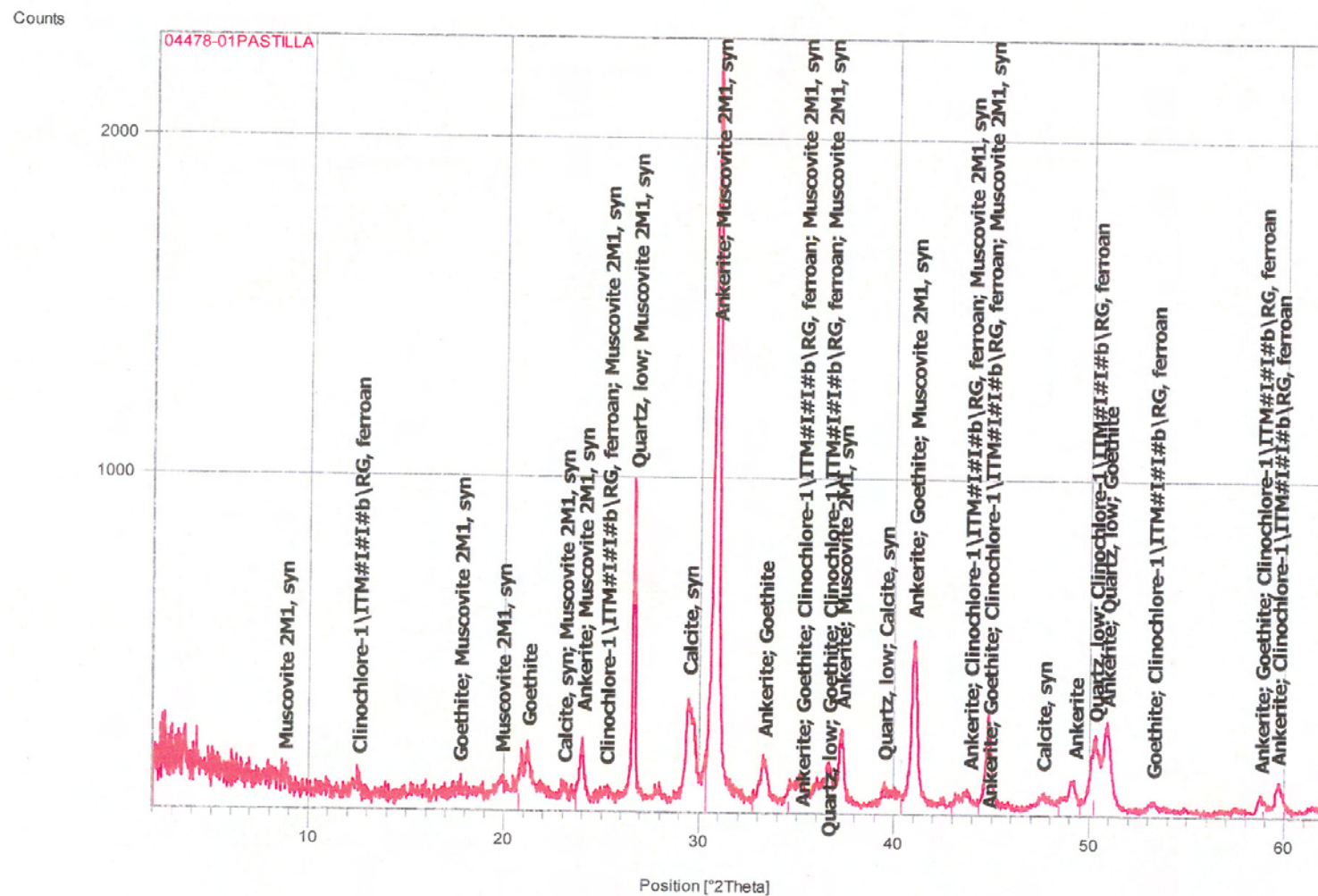


Chimenea 01010007-AN01

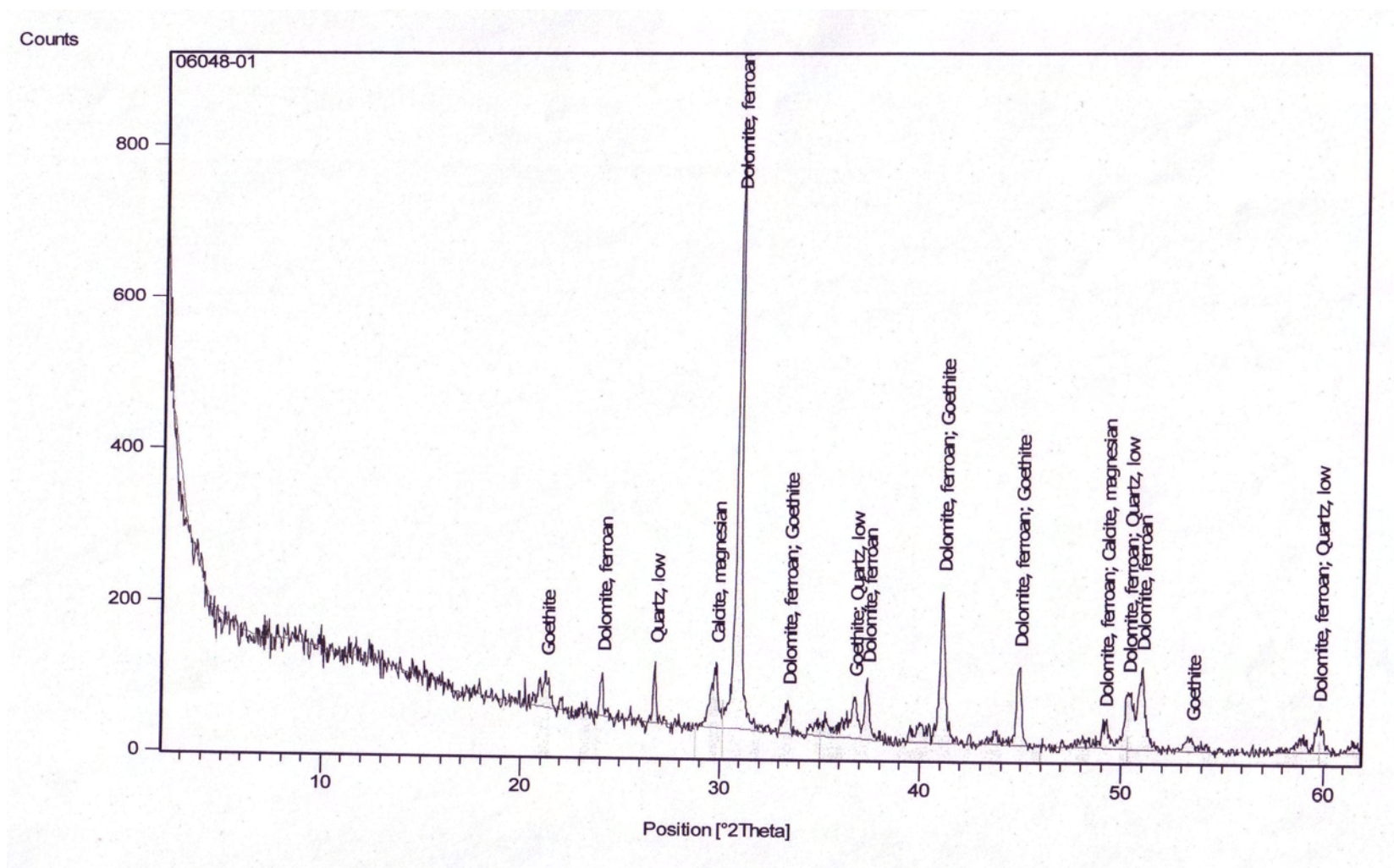


Chimenea 02080008-AN01

Chimenea 02260011-AN01



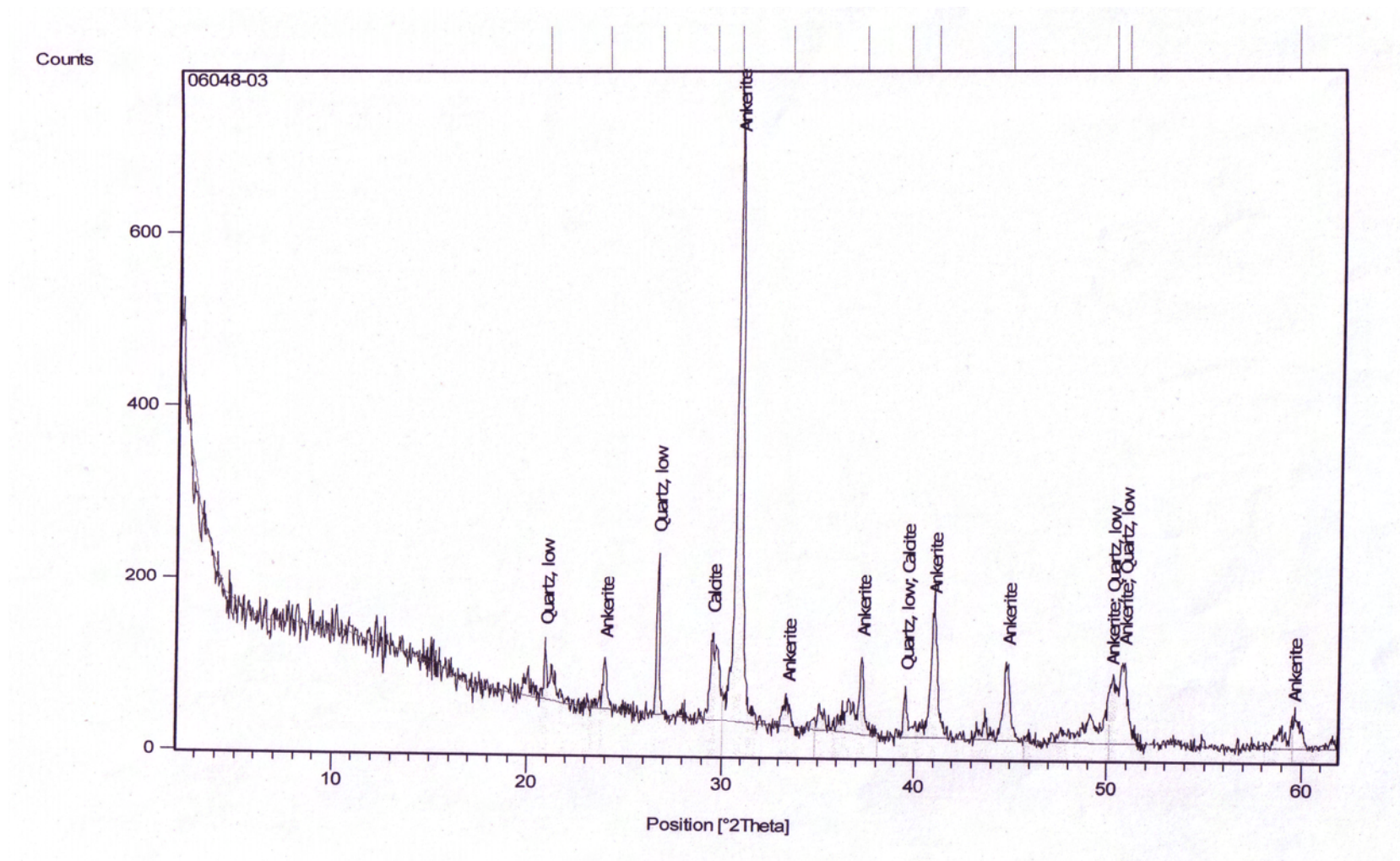
Chimenea 02SN0015-AN01



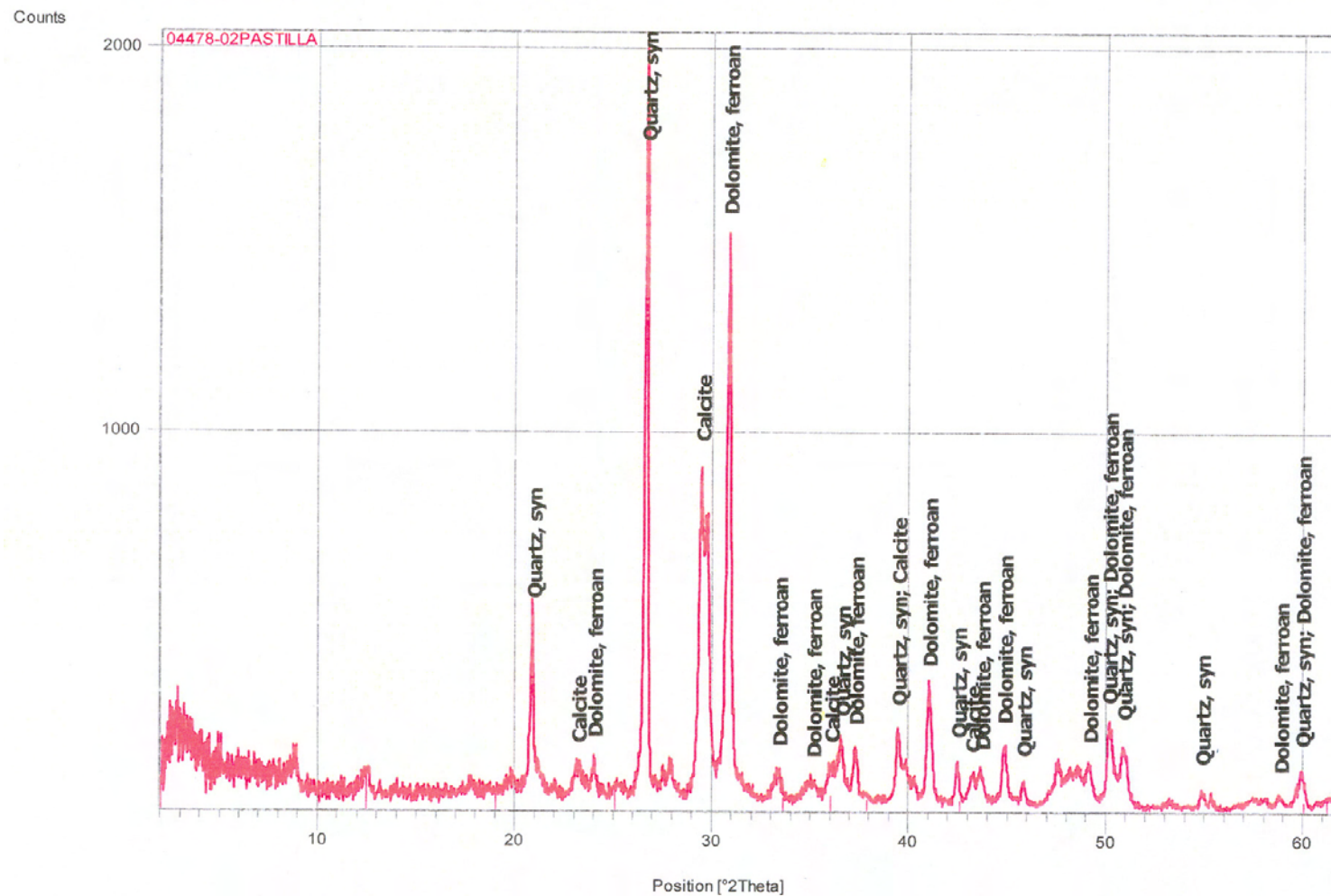
The figure is an X-ray diffraction (XRD) pattern plot. The y-axis is labeled "Counts" and ranges from 0 to over 600. The x-axis is labeled "Position [$^{\circ}2\theta$]" and ranges from approximately 5 to 65 degrees. The plot shows a noisy baseline with several sharp, prominent peaks. Vertical tick marks are present at the top of the graph area.

| Approximate Position [$^{\circ}2\theta$] (degrees) | Identified Phase(s) |
|--|---------------------------|
| ~21 | Quartz, syn |
| ~25 | Ankerite |
| ~27 | Quartz, syn |
| ~30 | Calcite, syn |
| ~31 | Ankerite |
| ~38 | Ankerite |
| ~40 | Quartz, syn; Calcite, syn |
| ~42 | Ankerite |
| ~45 | Calcite, syn; Ankerite |
| ~47 | Ankerite |
| ~51 | Quartz, syn; Ankerite |
| ~60 | Quartz, syn; Ankerite |

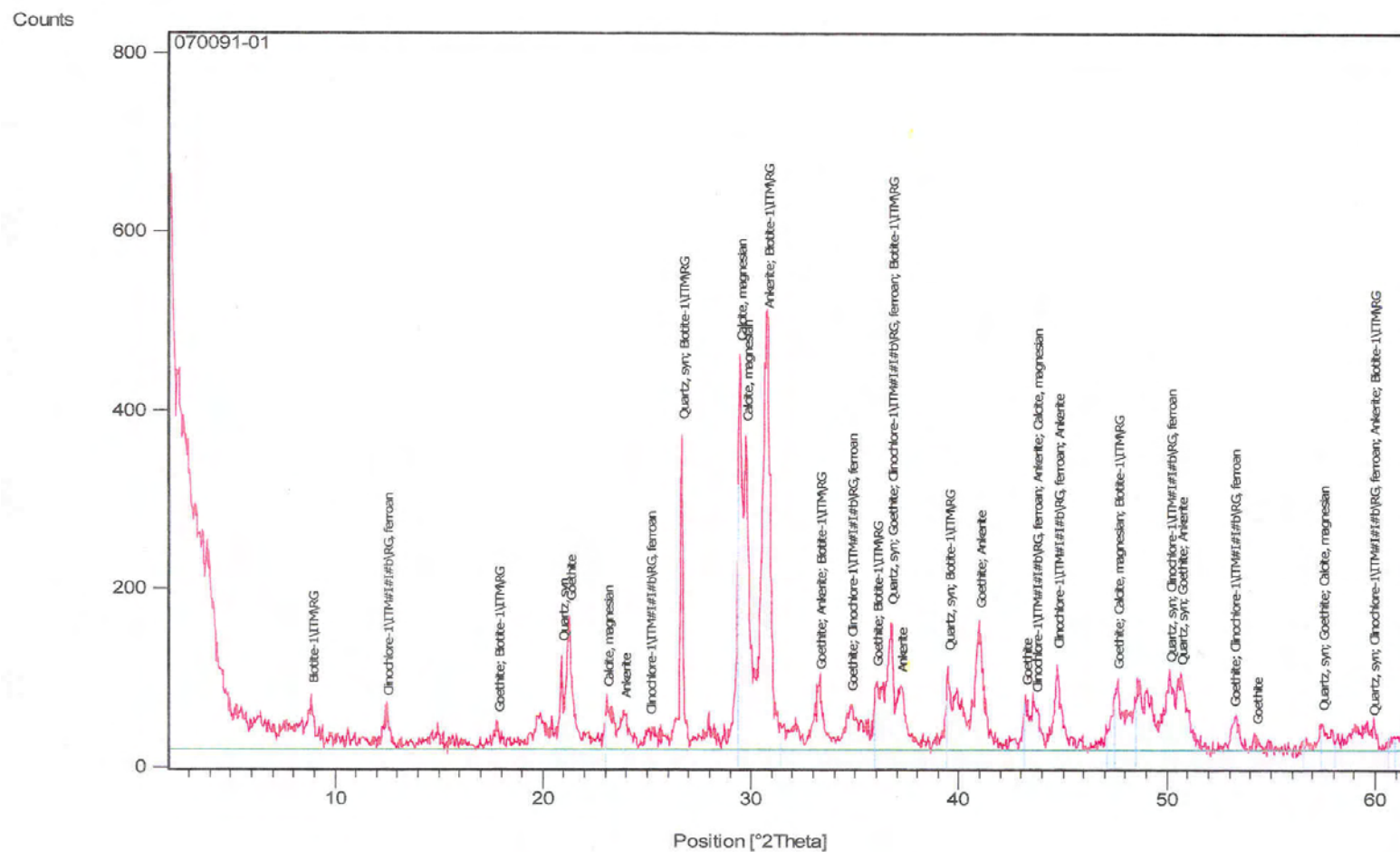
Chimenea 02SN0017-AN01



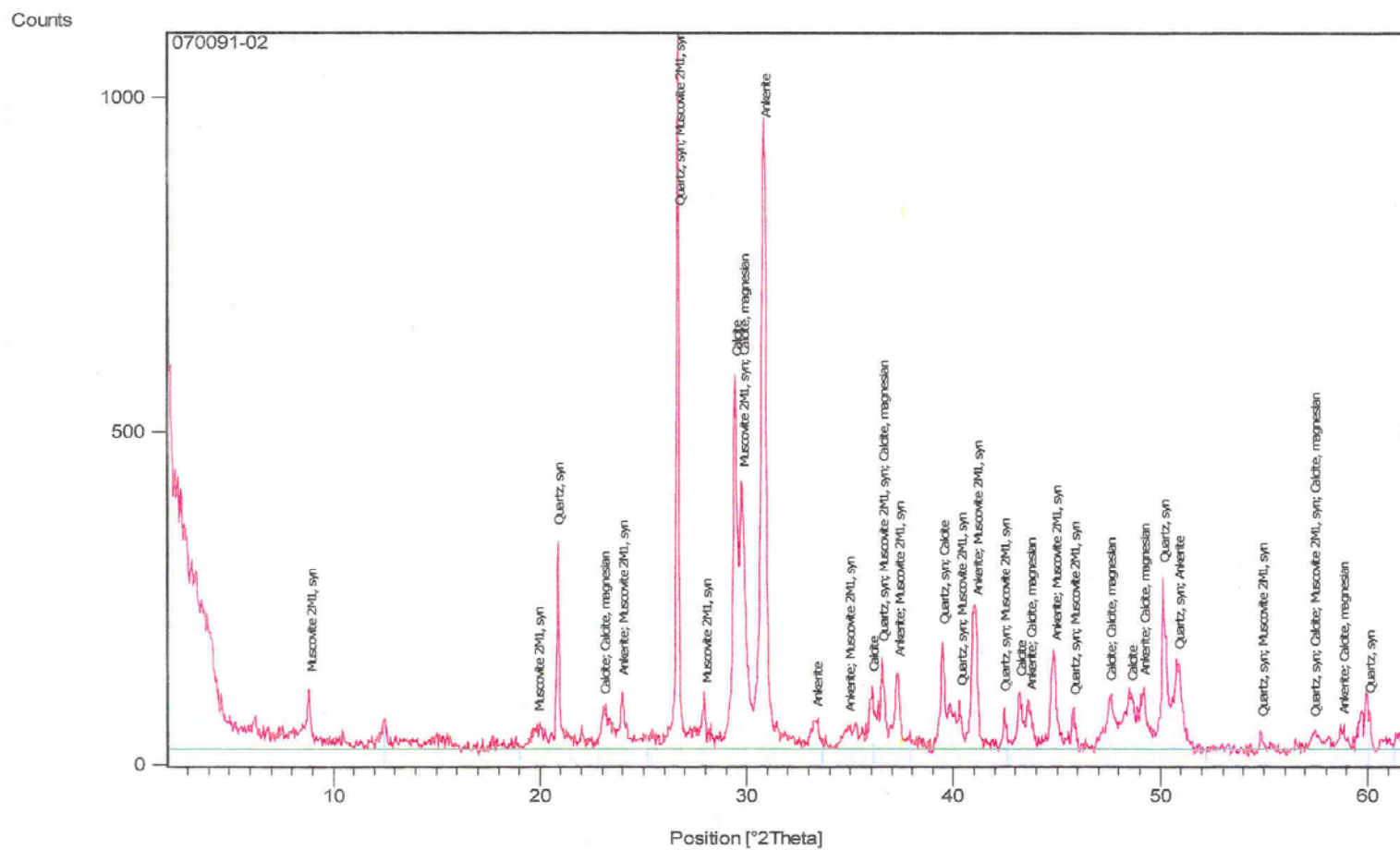
Chimenea 18220018-AN01



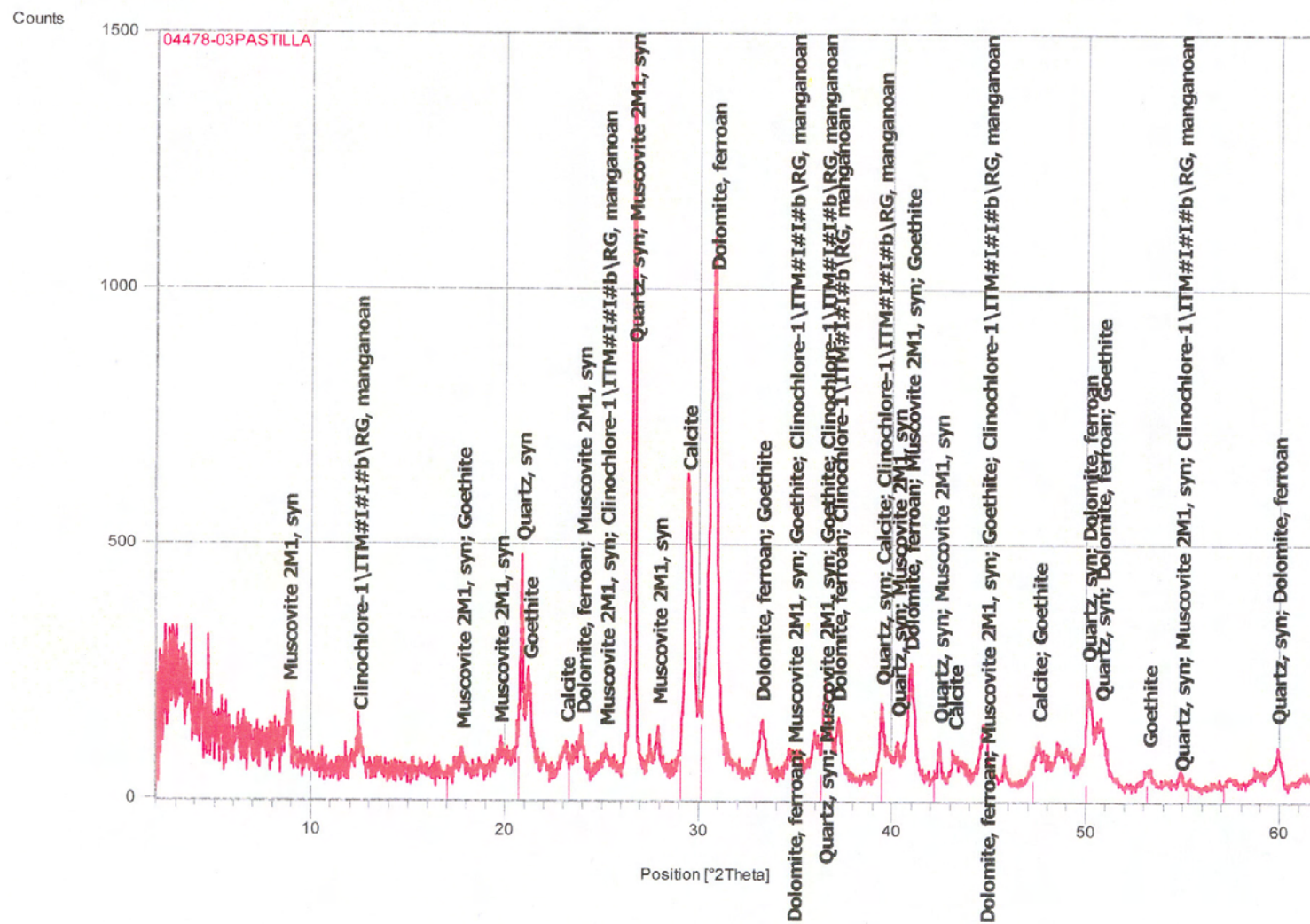
Chimenea 10090025-AN00



Chimenea 18220026-AN01



Chimenea 15070093-AN01



Anexo III.2. Geoquímica de elementos mayores, menores y traza (incluyendo REE): Fluorescencia de rayos X e ICP-MS

Elementos mayores (FRX)

Se han considerado elementos mayores aquellos que en alguna de las muestras han superado el 0,50% en peso.

Tabla AIII-1. Resultados en porcentaje en peso de los elementos.

| Muestra | Ca | Mg | Si | Fe | Al | K | Na | P |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|----------|
| 10560003-AN00 | 19,82 | 8,21 | 6,05 | 2,75 | 1,79 | 0,56 | 0,28 | 0,15 |
| 10SN0004-AN00 | 18,33 | 5,57 | 5,89 | 9,64 | 2,11 | 0,64 | 0,91 | 0,19 |
| 10SN0005-AN00 | 18,02 | 6,52 | 4,57 | 10,38 | 1,67 | 0,47 | 0,71 | 0,16 |
| 10090025-AN00 | 21,07 | 5,08 | 5,39 | 7,64 | 2,00 | 0,60 | 0,23 | 0,37 |
| 01010007-AN01 | 17,46 | 7,54 | 4,01 | 9,81 | 1,76 | 0,47 | 0,54 | 0,15 |
| 02080008-AN01 | 16,84 | 8,01 | 5,09 | 8,06 | 1,86 | 0,57 | 0,29 | 0,62 |
| 02260011-AN01 | 19,16 | 8,28 | 4,47 | 5,16 | 1,83 | 0,51 | 0,53 | 0,13 |
| 02SN0015-AN01 | 18,57 | 7,87 | 3,88 | 6,90 | 1,83 | 0,63 | 0,25 | 0,39 |
| 02SN0016-AN01 | 20,21 | 7,00 | 6,35 | 3,62 | 1,95 | 0,55 | 0,26 | 0,14 |
| 02SN0017-AN01 | 20,21 | 7,92 | 4,47 | 4,34 | 1,68 | 0,47 | 0,25 | 0,17 |
| 18220018-AN01 | 19,35 | 4,91 | 10,65 | 3,27 | 2,27 | 0,59 | 0,24 | 0,21 |
| 18220026-AN01 | 20,67 | 5,37 | 9,71 | 2,35 | 1,75 | 0,55 | 0,25 | 0,10 |
| 15070093-AN01 | 17,28 | 5,20 | 9,28 | 5,91 | 3,26 | 0,62 | 0,45 | 0,19 |
| Máximo | 21,07 | 8,28 | 10,65 | 10,38 | 3,26 | 0,64 | 0,91 | 0,62 |
| Mínimo | 16,84 | 4,91 | 3,88 | 2,35 | 1,67 | 0,47 | 0,23 | 0,10 |
| Media | 19,00 | 6,73 | 6,14 | 6,14 | 1,98 | 0,56 | 0,40 | 0,23 |

Elementos menores (FRX)

Se han considerado elementos menores aquellos que en alguna muestra han superado las 50 ppm.

Tabla AIII-2. Resultados en partes por millón (ppm).

| Muestra | Ti | Sr | Mn | Ba | Zr | V | Cr | As | Zn |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 10560003-AN00 | 1079 | 846 | 410 | 304 | 58 | 50 | 42 | 34 | 26 |
| 10SN0004-AN00 | 1415 | 492 | 736 | 162 | 73 | 222 | 62 | 143 | 74 |
| 10090025-AN00 | 1073 | 681 | 596 | 126 | 65 | 152 | 49 | 96 | 53 |
| 01010007-AN01 | 1061 | 386 | 929 | 128 | 53 | 232 | 43 | 147 | 60 |
| 02080008-AN01 | 1187 | 467 | 790 | 290 | 59 | 131 | 40 | 73 | 43 |
| 02260011-AN01 | 1079 | 892 | 604 | 267 | 46 | 147 | 53 | 85 | 42 |
| 02SN0015-AN01 | 1049 | 856 | 736 | 250 | 48 | 205 | 60 | 126 | 62 |
| 02SN0016-AN01 | 1289 | 1703 | 449 | 201 | 73 | 108 | 57 | 68 | 42 |
| 02SN0017-AN01 | 1025 | 1589 | 472 | 407 | 48 | 117 | 49 | 78 | 45 |
| 18220018-AN01 | 1205 | 990 | 263 | 117 | 72 | 80 | 54 | 53 | 28 |
| 18220026-AN01 | 1540 | 894 | 310 | 118 | 141 | 69 | 53 | 45 | 32 |
| 15070093-AN01 | 1283 | 552 | 612 | 165 | 82 | 118 | 75 | 74 | 37 |
| Máximo | 1540 | 1703 | 929 | 407 | 141 | 232 | 75 | 147 | 74 |
| Mínimo | 1025 | 386 | 263 | 117 | 46 | 50 | 40 | 34 | 26 |
| Media | 1200 | 862 | 578 | 211 | 68 | 136 | 53 | 85 | 45 |

Elementos traza (FRX)

Se han considerado elementos traza aquellos cuyo contenido en todas las muestras es menor de 50 ppm, pero solo se han incluido resultados de los que en alguna muestra han superado las 10 ppm.

Tabla AIII-3. Resultados en partes por millón (ppm).

| Muestra | Ni | Sc | Rb | Co | Y | Cu | Cs | Pb | I |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| 10560003-AN00 | 15 | 28 | 25 | 29 | 8 | 9 | <6 | 3 | 12 |
| 10SN0004-AN00 | 48 | 31 | 27 | 40 | 22 | 10 | <6 | 18 | <4 |
| 10090025-AN00 | 35 | 35 | 30 | 30 | 14 | 3 | <6 | 13 | 7 |
| 01010007-AN01 | 40 | 31 | 23 | 41 | 13 | 5 | <6 | 12 | <4 |
| 02080008-AN01 | 28 | 28 | 25 | 40 | 12 | 10 | 8 | 8 | 12 |
| 02260011-AN01 | 27 | 29 | 26 | 14 | <1 | 16 | <6 | 9 | <4 |
| 02SN0015-AN01 | 36 | 31 | 25 | 27 | 17 | 7 | <6 | 12 | 10 |
| 02SN0016-AN01 | 23 | 33 | 29 | 6 | 14 | 8 | 7 | 7 | 8 |
| 02SN0017-AN01 | 22 | 33 | 25 | 11 | 13 | 3 | 6 | 5 | 4 |
| 18220018-AN01 | 17 | 31 | 28 | 4 | <1 | 17 | 11 | 5 | <4 |
| 18220026-AN01 | 26 | 31 | 28 | <2,41 | 11 | 5 | 7 | 6 | 16 |
| 15070093-AN01 | 26 | 27 | 28 | 19 | <1 | 22 | <6 | 10 | <4 |
| Máximo | 48 | 35 | 30 | 41 | 22 | 22 | 11 | 18 | 16 |
| Mínimo | 15 | 27 | 23 | 4 | 8 | 3 | 6 | 3 | 4 |
| Media | 29 | 31 | 27 | 24 | 14 | 9 | 8 | 9 | 10 |

REE (ICMPS)

Tabla AIII-4. Resultados en partes por millón (ppm).

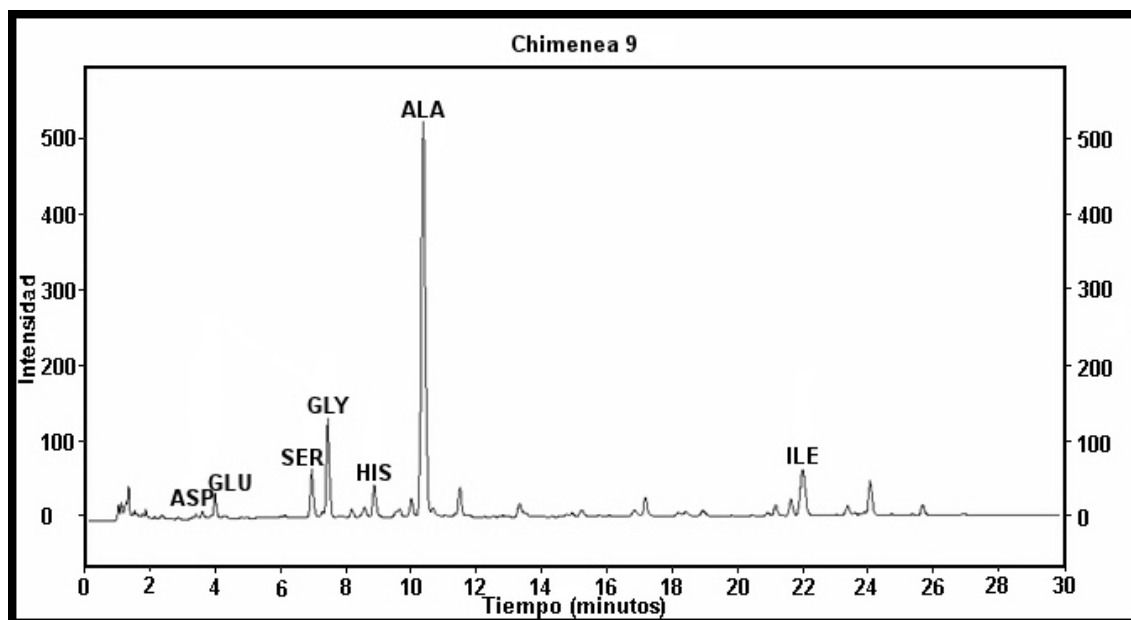
| Muestra | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|---------------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 10560003-AN00 | 7,8 | 11,4 | 34,2 | <0,1 | 12,7 | <0,5 | <0,1 | <0,5 | <0,1 | <0,5 | <0,1 | <0,5 | <0,1 | <0,5 | <0,1 |
| 10SN0004-AN00 | 22 | 17 | 35 | <0,1 | 13 | <0,5 | <0,1 | <0,5 | <0,1 | <0,5 | <0,1 | <0,5 | <0,1 | <0,5 | <0,1 |
| 10090025-AN00 | 6,19 | 5 | 8,79 | 1,11 | 4,45 | 0,99 | 0,24 | 1,1 | 0,13 | 1 | 0,21 | 0,65 | 0,09 | 0,54 | 0,09 |
| 01010007-AN01 | 13 | 9 | 30 | <0,1 | 7 | <0,5 | <0,1 | <0,5 | <0,1 | <0,5 | <0,1 | <0,5 | <0,1 | <0,5 | <0,1 |
| 02080008-AN01 | 12 | 14,3 | 37 | <0,1 | 10,8 | <0,5 | <0,1 | <0,5 | <0,1 | <0,5 | <0,1 | <0,5 | <0,1 | <0,5 | <0,1 |
| 02260011-AN01 | 18,1 | 14,7 | 23,0 | 3,0 | 10,3 | 2,3 | 0,46 | 2,1 | <0,1 | 1,9 | <0,1 | 1,1 | <0,1 | 1,2 | <0,1 |
| 02SN0015-AN01 | 9,28 | 10,6 | 10,8 | 2,17 | 9,02 | 1,74 | 0,31 | 1,63 | 0,24 | 1,31 | 0,27 | 0,7 | <0,1 | <0,5 | <0,1 |
| 02SN0016-AN01 | 31,3 | 16,9 | 20,4 | 5,53 | 23,3 | 5,56 | 0,91 | 6,61 | 1,06 | 5,79 | 1,03 | 2,46 | 0,26 | 1,1 | 0,16 |
| 02SN0017-AN01 | 14,2 | 9,32 | 13,8 | 1,85 | 7,67 | 1,51 | 0,32 | 1,41 | 0,22 | 1,41 | 0,29 | 0,85 | 0,11 | 0,66 | 0,1 |
| 18220018-AN01 | 17,5 | 14,5 | 25,2 | 3,1 | 10,5 | 2,3 | 0,45 | 2,1 | <0,1 | 1,8 | <0,1 | 1,0 | <0,1 | 1,0 | <0,1 |
| 18220026-AN01 | 7,98 | 5,8 | 11,3 | 1,35 | 5,35 | 1,26 | 0,27 | 1,19 | 0,16 | 1,08 | 0,21 | 0,68 | 0,1 | 0,65 | 0,1 |
| 15070093-AN01 | 16,7 | 15,7 | 27,5 | 3,5 | 11,1 | 2,6 | 0,5 | 2,3 | <0,1 | 2,0 | <0,1 | 1,1 | <0,1 | 1,1 | <0,1 |
| Máximo | 31,30 | 17,00 | 37,00 | 5,53 | 23,30 | 5,56 | 0,91 | 6,61 | 1,06 | 5,79 | 1,03 | 2,46 | 0,26 | 1,10 | 0,16 |
| Mínimo | 6,19 | 5,00 | 8,79 | 1,11 | 4,45 | 0,99 | 0,24 | 1,10 | 0,13 | 1,00 | 0,21 | 0,65 | 0,09 | 0,54 | 0,09 |
| Media | 13,75 | 11,04 | 22,37 | 2,40 | 10,37 | 2,21 | 0,41 | 2,39 | 0,36 | 2,12 | 0,40 | 1,07 | 0,14 | 0,74 | 0,11 |

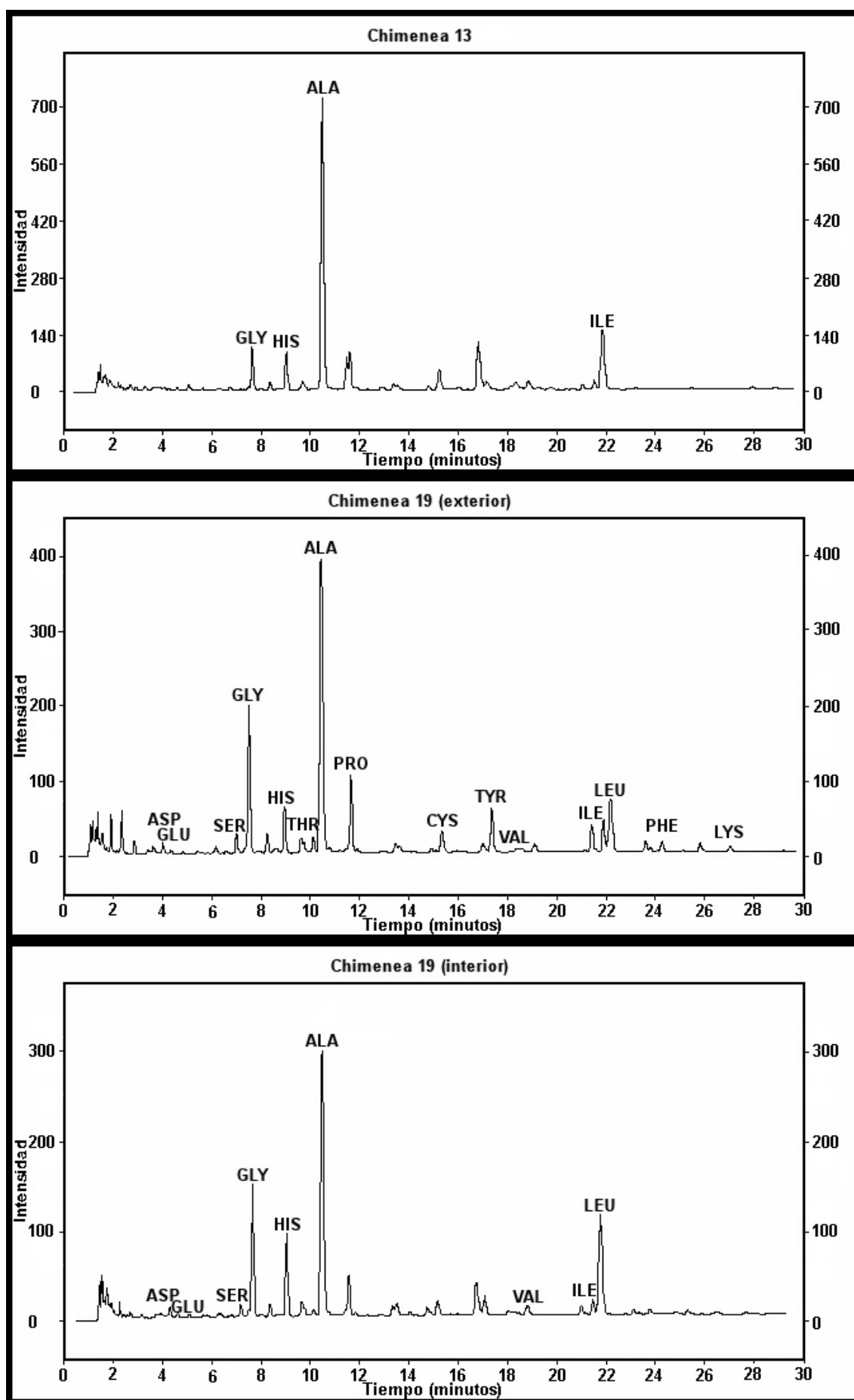
Anexo III.3. Geoquímica de compuestos orgánicos (HPLC y SPME-GC/MS)

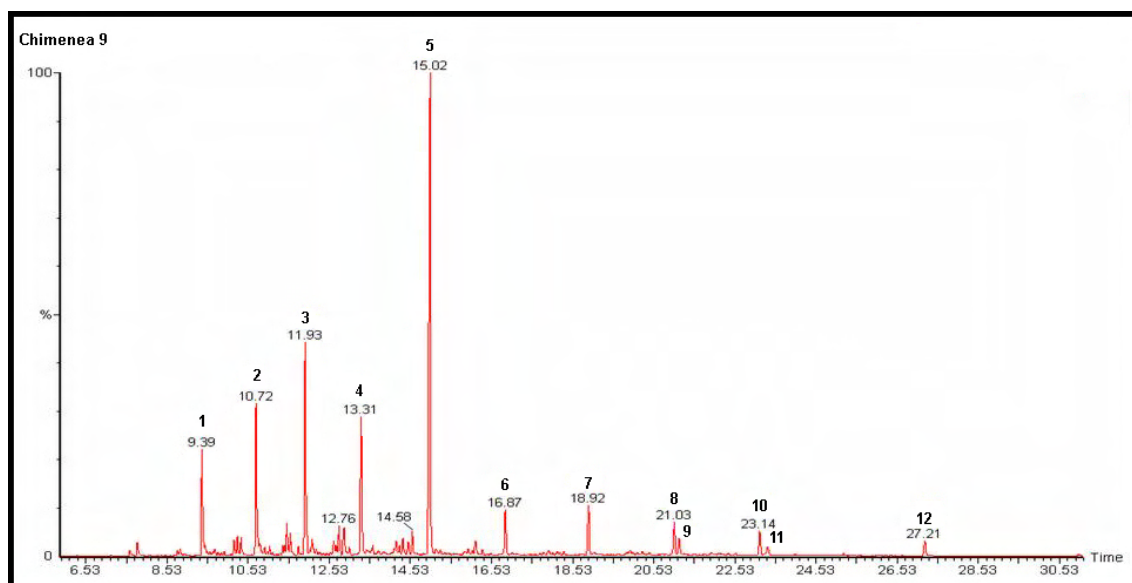
Cromatogramas HPLC: aminoácidos

Los nombres de los aminoácidos identificados se han abreviado según la siguiente tabla:

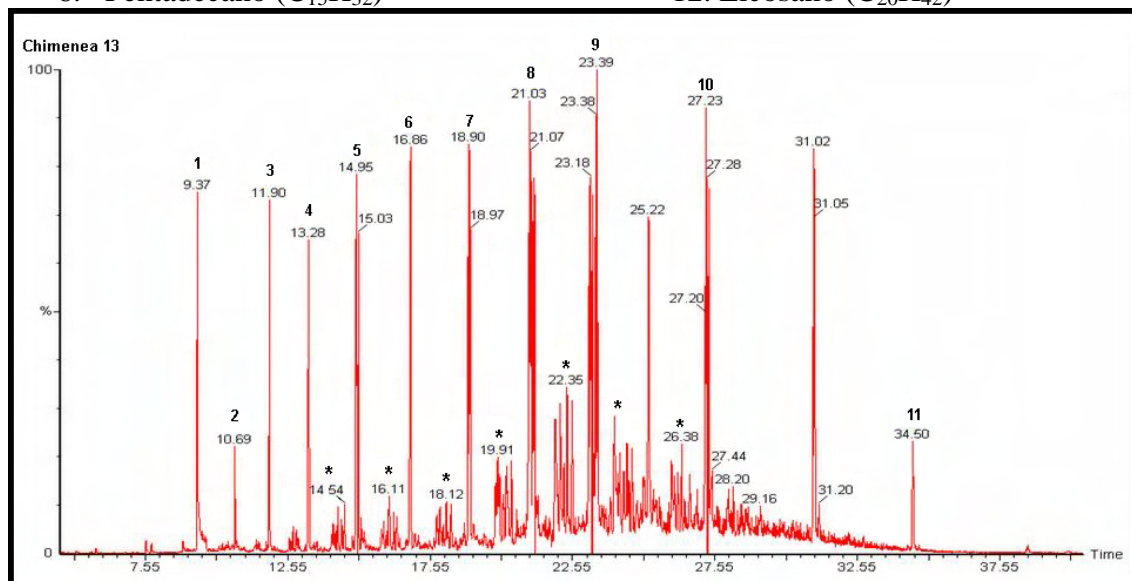
| Aminoácido | Abreviatura |
|-------------------|--------------------|
| Alanina | ALA |
| Ácido aspártico | ASP |
| Ácido glutámico | GLU |
| Serina | SER |
| Glicina | GLY |
| Histidina | HIS |
| Valina | VAL |
| Leucina | LEU |
| Isoleucina | ILE |
| Treonina | THR |
| Fenilalanina | PHE |
| Lisina | LYS |
| Tirosina | TYR |
| Prolina | PRO |
| Cisteína | CYS |



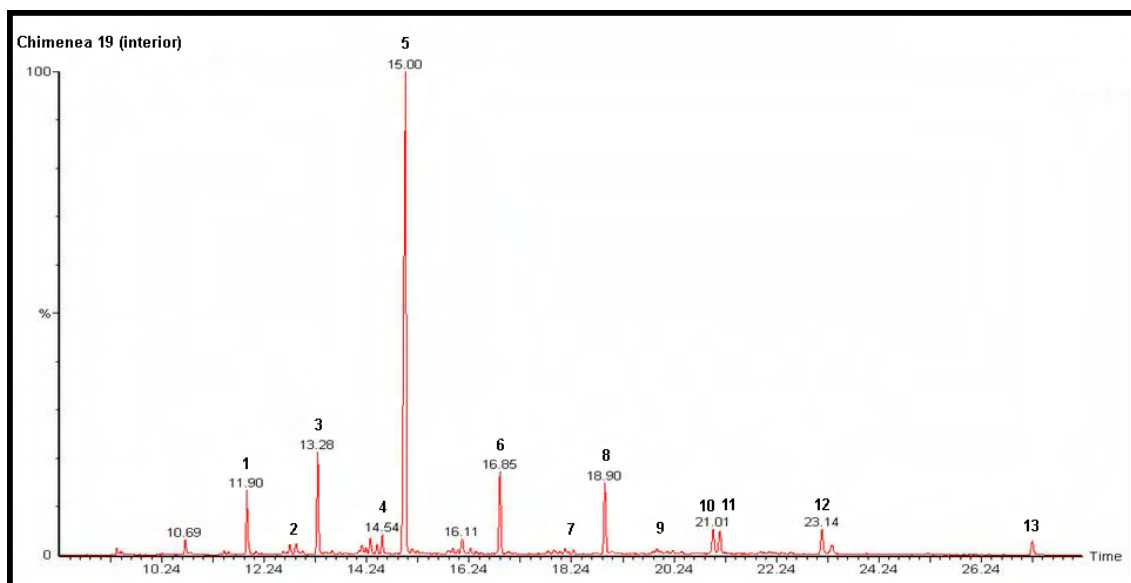


Cromatogramas SIM m/z 85 GC-MS: hidrocarburos alcanos

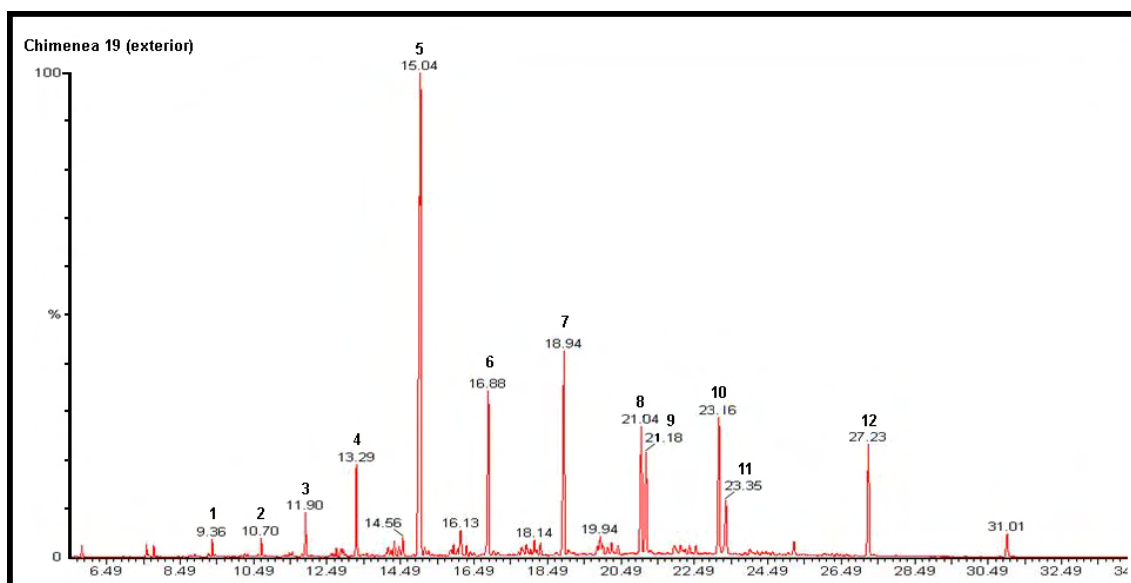
- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Decano ($C_{10}H_{22}$) | 7. Hexadecano ($C_{16}H_{34}$) |
| 2. Undecano ($C_{11}H_{24}$) | 8. Heptadecano ($C_{17}H_{36}$) |
| 3. Dodecano ($C_{12}H_{26}$) | 9. Pristano ($C_{19}H_{40}$) |
| 4. Tridecano ($C_{13}H_{28}$) | 10. Octadecano ($C_{18}H_{38}$) |
| 5. Tetradecano ($C_{14}H_{30}$) | 11. Fitano ($C_{20}H_{42}$) |
| 6. Pentadecano ($C_{15}H_{32}$) | 12. Eicosano ($C_{20}H_{42}$) |



- | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1. Decano ($C_{10}H_{22}$) | 8. Heptadecano ($C_{17}H_{36}$) |
| 2. Undecano ($C_{11}H_{24}$) | 9. Octadecano ($C_{18}H_{38}$) |
| 3. Dodecano ($C_{12}H_{26}$) | 10. Eicosano ($C_{20}H_{42}$) |
| 4. Tridecano ($C_{13}H_{28}$) | 11. Tetracosano ($C_{24}H_{50}$) |
| 5. Tetradecano ($C_{14}H_{30}$) | 12. Metil-alcanos no identificados |
| 6. Pentadecano ($C_{15}H_{32}$) | |
| 7. Hexadecano ($C_{16}H_{34}$) | |

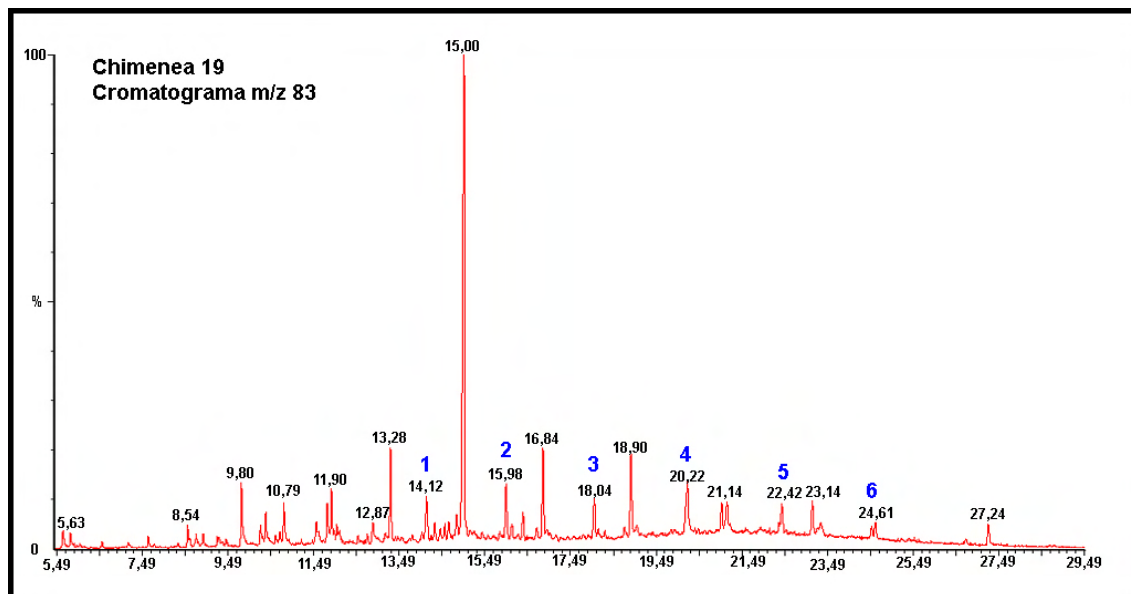


- | | |
|--|------------------------------------|
| 1. Dodecano ($C_{12}H_{26}$) | 8. Hexadecano ($C_{16}H_{34}$) |
| 2. 2-dimetil-decano ($C_{12}H_{26}$) | 9. Metil-hexadecano indefinido |
| 3. Tridecano ($C_{13}H_{28}$) | 10. Heptadecano ($C_{17}H_{36}$) |
| 4. Farnesano ($C_{15}H_{26}$) | 11. Pristano ($C_{19}H_{40}$) |
| 5. Tetradecano ($C_{14}H_{30}$) | 12. Octadecano ($C_{18}H_{38}$) |
| 6. Pentadecano ($C_{15}H_{32}$) | 13. Eicosano ($C_{20}H_{42}$) |
| 7. Metil-pentadecano indefinido | |

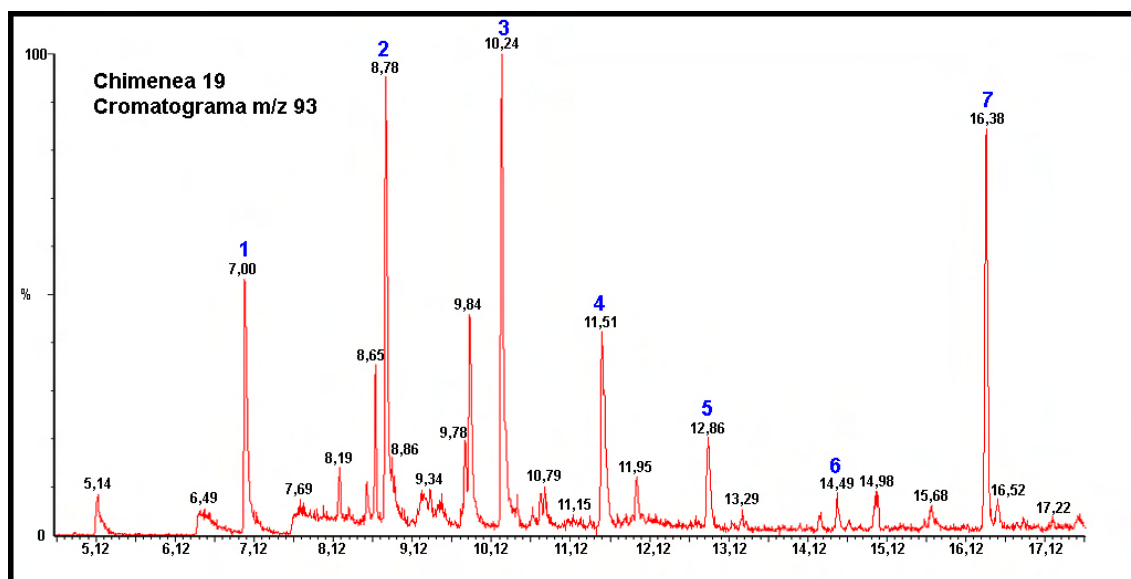


- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Decano ($C_{10}H_{22}$) | 7. Hexadecano ($C_{16}H_{34}$) |
| 2. Undecano ($C_{11}H_{24}$) | 8. Heptadecano ($C_{17}H_{36}$) |
| 3. Dodecano ($C_{12}H_{26}$) | 9. Pristano ($C_{19}H_{40}$) |
| 4. Tridecano ($C_{13}H_{28}$) | 10. Octadecano ($C_{18}H_{38}$) |
| 5. Tetradecano ($C_{14}H_{30}$) | 11. Fitano ($C_{20}H_{42}$) |
| 6. Pentadecano ($C_{15}H_{32}$) | 12. Eicosano ($C_{20}H_{42}$) |

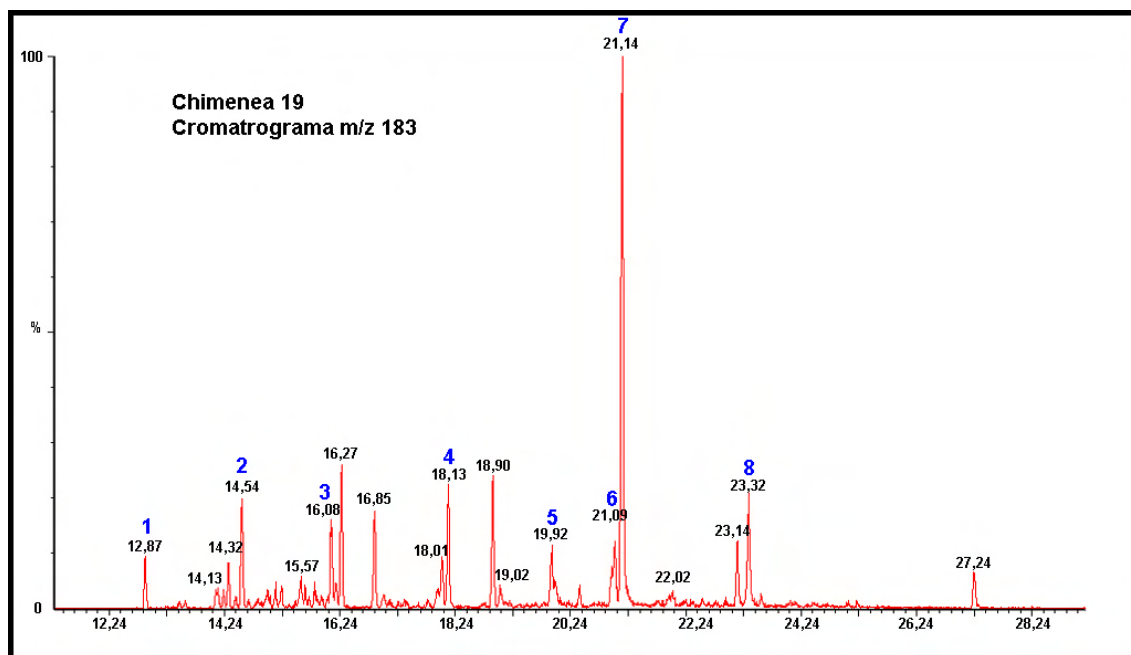
Perfiles de lípidos isoprenoides, alcoholes y 1-cloro-n-alcenos: cromatogramas m/z 83, 93 y 183



- | | |
|------------------------|--|
| 1. 2-Metil-1-dodecanol | 5. fitol |
| 2. n-hexadecanol | 6. alcohol de cadena larga no identificado |
| 3. n-octadecanol | |
| 4. fitanol | |



- | | |
|-----------------|--------------------|
| 1. Clorohexano | 5. Clorodecano |
| 2. Cloroheptano | 6. 2-metil-decanol |
| 3. Clorooctano | 7. Clorododecano |
| 4. Cloroononano | |



- | | |
|------------------------------|----------------|
| 1. 2,6-dimetil-decano | 5. Norpristano |
| 2. Farnesano | 6. Crocetano |
| 3. 2,6,10-trimetil-tridecano | 7. Pristano |
| 4. 2-metil-pentadecano | 8. Fitano |

Anexo III.4. Geoquímica de elementos mayores y traza de sulfuros y oxihidróxidos de hierro (Microsonda electrónica)

Chimenea 10550003-AN00

Lámina TR3-2

Tabla AIII-TR3-2-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe ³⁺ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|------------|------------|------|------|------------------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 2 | Diseminada | Euhedral | 1,30 | 1,05 | 56,37 | 0,48 | 1,57 | 1,10 |
| Oxihidróxido | 2 | 1 | Porosidad | Framboide | 1,06 | 0,48 | 58,56 | 0,46 | 0,80 | 1,21 |
| Oxihidróxido | 4 | 3 | Porosidad | Framboide | 0,92 | 0,26 | 58,81 | 0,23 | 0,18 | 0,92 |
| Oxihidróxido | 5 | 5 | Porosidad | Framboide | 1,36 | 0,31 | 56,58 | 0,39 | 0,14 | 1,11 |
| Oxihidróxido | 5 | 6 | Porosidad | Framboide | 0,98 | 0,32 | 58,82 | 0,35 | 0,28 | 1,01 |

Tabla AIII-TR3-2-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|------------|------------|------|-----|------|-----|------|----|----|----|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 2 | Diseminada | Euhedral | 1324 | 353 | 606 | 356 | 629 | | | | 314 | 193 |
| Oxihidróxido | 2 | 1 | Porosidad | Framboide | 697 | 343 | 1147 | 144 | 307 | | | | | 538 |
| Oxihidróxido | 4 | 3 | Porosidad | Framboide | 805 | 353 | 404 | 529 | 1022 | | | | 86 | 707 |
| Oxihidróxido | 5 | 5 | Porosidad | Framboide | | | 332 | 132 | 322 | | | 95 | 189 | |
| Oxihidróxido | 5 | 6 | Porosidad | Framboide | | 260 | 841 | 453 | 983 | 72 | | | | 394 |

Lámina LG3-1

Tabla AIII-LG3-1-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe ³⁺ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|-----------|------------|------|------|------------------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 22 | Porosidad | Framboide | 1,33 | 0,79 | 56,73 | 0,36 | 1,47 | 0,58 |
| Oxihidróxido | 2 | 23 | Porosidad | Framboide | 1,02 | 0,33 | 59,21 | 0,28 | 0,21 | 0,76 |
| Oxihidróxido | 3 | 24 | Porosidad | Framboide | 0,98 | 0,62 | 55,83 | 0,29 | 0,52 | 0,94 |

Tabla AIII-LG3-1-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|-----------|------------|------|-----|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 22 | Porosidad | Framboide | 1262 | 408 | 874 | 1117 | 433 | 551 | 173 | | | 787 |
| Oxihidróxido | 2 | 23 | Porosidad | Framboide | 1224 | 343 | 1734 | 204 | 1471 | | | | 275 | |
| Oxihidróxido | 3 | 24 | Porosidad | Framboide | 372 | 149 | 685 | 176 | 849 | | | 177 | | |

Lámina LG3-2

Tabla AIII-LG3-2-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe ³⁺ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|-----------|------------|------|------|------------------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 2 | 26 | Porosidad | Euhedral | 1,19 | 0,81 | 55,42 | 0,39 | 1,12 | 1,54 |
| Oxihidróxido | 3 | 25 | Porosidad | Euhedral | 1,08 | 0,70 | 57,90 | 0,68 | 0,93 | 0,84 |

Tabla AIII-LG3-2-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|-----------|------------|------|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|----|------|
| Oxihidróxido | 2 | 26 | Porosidad | Euhedral | 565 | 93 | | 164 | 912 | | | 116 | | 1117 |
| Oxihidróxido | 3 | 25 | Porosidad | Euhedral | 1766 | 269 | 984 | 360 | 716 | 90 | 207 | 279 | | 715 |

Chimenea 10SN0004-AN00

Lámina TR4-2

Tabla AIII-TR4-2-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe ³⁺ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|------------------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 31 | Porosidad | Framboide | 0,88 | 0,44 | 57,30 | 1,05 | 0,47 | 0,81 |
| Oxihidróxido | 2 | 32 | Porosidad | Framboide | 0,93 | 0,51 | 56,47 | 0,34 | 1,22 | 0,65 |
| Oxihidróxido | 2 | 33 | Porosidad | Euhedral | 0,70 | 0,42 | 59,11 | 0,31 | 0,06 | 0,84 |
| Oxihidróxido | 3 | 29 | Porosidad | Euhedral | 0,81 | 0,50 | 58,54 | 0,37 | 0,49 | 0,70 |
| Oxihidróxido | 4 | 30 | Diseminada | Framboide | 1,65 | 0,29 | 53,43 | 0,41 | 0,26 | 0,80 |
| Oxihidróxido | 5 | 28 | Foraminífero | Framboide | 0,76 | 0,37 | 58,94 | 0,57 | 0,26 | 0,86 |
| Oxihidróxido | 6 | 24 | Porosidad | Framboide | 0,98 | 0,40 | 56,16 | 0,28 | 0,30 | 0,75 |
| Oxihidróxido | 6 | 25 | Porosidad | Framboide | 1,21 | 0,52 | 55,84 | 0,30 | 0,89 | 0,73 |
| Oxihidróxido | 6 | 26 | Porosidad | Framboide | 1,26 | 0,55 | 47,83 | 0,31 | 1,23 | 0,71 |
| Oxihidróxido | 7 | 27 | Foraminífero | Framboide | 0,78 | 0,32 | 59,95 | 0,42 | 0,46 | 0,69 |
| Oxihidróxido | 8 | 22 | Diseminada | Framboide | 0,56 | 0,23 | 59,21 | 0,48 | 1,05 | 0,60 |
| Oxihidróxido | 9 | 23 | Bandeado | Masivo | 2,00 | 1,28 | 51,09 | 0,50 | 2,02 | 1,04 |
| Oxihidróxido | 10 | 16 | Diseminada | Framboide | 0,49 | 0,46 | 60,17 | 0,53 | 0,03 | 0,78 |
| Oxihidróxido | 10 | 17 | Porosidad | Masivo | 1,65 | 0,45 | 53,70 | 0,31 | 0,89 | 1,10 |
| Oxihidróxido | 11 | 19 | Foraminífero | Euhedral | 0,67 | 0,42 | 58,55 | 0,76 | 0,08 | 0,89 |
| Oxihidróxido | 12 | 18 | Diseminada | Framboide | 0,96 | 0,51 | 56,56 | 0,55 | 0,51 | 0,74 |
| Oxihidróxido | 13 | 20 | Foraminífero | Euhedral | 1,37 | 0,61 | 55,32 | 1,43 | 1,35 | 0,94 |
| Oxihidróxido | 13 | 21 | Porosidad | Framboide | 0,76 | 0,34 | 59,61 | 0,75 | 0,21 | 0,61 |
| Oxihidróxido | 14 | 13 | Porosidad | Euhedral | 1,54 | 0,50 | 54,58 | 0,42 | 0,94 | 1,04 |
| Oxihidróxido | 15 | 14 | Porosidad | Framboide | 0,92 | 0,42 | 55,43 | 0,47 | 0,34 | 0,76 |
| Oxihidróxido | 15 | 15 | Diseminada | Framboide | 0,95 | 0,40 | 54,54 | 0,69 | 0,49 | 0,61 |

Tabla AIII-TR4-2-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|-----|------|------|-----|-----|-----|------|-----|------|
| Oxihidróxido | 1 | 31 | Porosidad | Framboide | 1053 | 548 | 1187 | 605 | 739 | 258 | | 585 | | |
| Oxihidróxido | 2 | 32 | Porosidad | Framboide | 1371 | 631 | 1480 | 781 | 598 | | 293 | 639 | | 466 |
| Oxihidróxido | 2 | 33 | Porosidad | Euhedral | 728 | 501 | 1213 | 244 | 873 | | 280 | 272 | | 370 |
| Oxihidróxido | 3 | 29 | Porosidad | Euhedral | 1100 | 390 | 1030 | 509 | 771 | 216 | | 537 | | 506 |
| Oxihidróxido | 4 | 30 | Diseminada | Framboide | 573 | | 3188 | 893 | 834 | | 467 | 197 | | |
| Oxihidróxido | 5 | 28 | Foraminífero | Framboide | 1022 | 650 | 2204 | 517 | 574 | | | 503 | | 819 |
| Oxihidróxido | 6 | 24 | Porosidad | Framboide | 1038 | | 1669 | 821 | 834 | | | 252 | | |
| Oxihidróxido | 6 | 25 | Porosidad | Framboide | 945 | | 1271 | 713 | 849 | | 427 | 530 | | 546 |
| Oxihidróxido | 6 | 26 | Porosidad | Framboide | 1270 | | 1278 | 477 | 661 | | 327 | 659 | | 354 |
| Oxihidróxido | 7 | 27 | Foraminífero | Framboide | 573 | 483 | 2451 | 433 | 849 | | 287 | | | |
| Oxihidróxido | 8 | 22 | Diseminada | Framboide | 589 | 455 | 1037 | 749 | 590 | | | 170 | | 281 |
| Oxihidróxido | 9 | 23 | Bandeado | Masivo | 658 | 399 | 1141 | 557 | 511 | 216 | | 1142 | | 1181 |
| Oxihidróxido | 10 | 16 | Diseminada | Framboide | 2223 | | 1037 | 453 | 676 | | 280 | 319 | | 305 |
| Oxihidróxido | 10 | 17 | Porosidad | Masivo | 1084 | | 1004 | 497 | 543 | 330 | 453 | 503 | | 659 |
| Oxihidróxido | 11 | 19 | Foraminífero | Euhedral | 465 | 975 | 789 | 112 | 818 | | | 218 | | 458 |
| Oxihidróxido | 12 | 18 | Diseminada | Framboide | 612 | | 1408 | 392 | 708 | 288 | | 374 | | 474 |
| Oxihidróxido | 13 | 20 | Foraminífero | Euhedral | 2184 | 548 | 1441 | 857 | 724 | 336 | 453 | 666 | 275 | 651 |
| Oxihidróxido | 13 | 21 | Porosidad | Framboide | 627 | 371 | 2784 | 585 | 621 | | 400 | 224 | | 410 |
| Oxihidróxido | 14 | 13 | Porosidad | Euhedral | 1169 | 529 | 1082 | 689 | 551 | 330 | 480 | 435 | | 651 |
| Oxihidróxido | 15 | 14 | Porosidad | Framboide | 883 | 446 | 1408 | 665 | 763 | | 520 | 353 | 291 | |
| Oxihidróxido | 15 | 15 | Diseminada | Framboide | 867 | | 3260 | 1061 | 771 | 252 | 273 | 272 | | 538 |

Lámina TR4-3

Tabla AIII-TR4-3-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe ³⁺ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|------------------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 43 | Foraminífero | Framboide | 0,91 | 0,45 | 59,19 | 0,82 | 0,37 | 0,76 |
| Oxihidróxido | 2 | 42 | Porosidad | Framboide | 0,98 | 0,28 | 58,74 | 0,49 | 0,11 | 0,73 |
| Oxihidróxido | 3 | 41 | Foraminífero | Euhedral | 0,77 | 0,37 | 58,46 | 0,76 | 0,05 | 0,85 |
| Oxihidróxido | 4 | 3 | Diseminada | Euhedral | 0,97 | 1,03 | 56,09 | 2,20 | 0,95 | 0,71 |
| Oxihidróxido | 5 | 44 | Foraminífero | Masivo | 0,72 | 0,38 | 60,27 | 0,56 | 0,17 | 0,84 |
| Oxihidróxido | 6 | 45 | Bandeado | Masivo | 2,27 | 0,98 | 47,04 | 0,47 | 2,96 | 4,01 |
| Oxihidróxido | 9 | 38 | Foraminífero | Euhedral | 1,07 | 0,35 | 58,75 | 0,78 | 0,36 | 0,77 |
| Oxihidróxido | 10 | 36 | Bandeado | Masivo | 1,63 | 0,82 | 52,86 | 0,72 | 1,02 | 2,98 |
| Oxihidróxido | 11 | 39 | Porosidad | Framboide | 0,93 | 0,36 | 59,22 | 0,37 | 0,18 | 0,74 |
| Oxihidróxido | 12 | 35 | Porosidad | Framboide | 1,06 | 0,33 | 56,45 | 0,45 | 0,23 | 0,73 |
| Oxihidróxido | 14 | 40 | Porosidad | Framboide | 0,94 | 0,34 | 59,37 | 0,55 | 0,24 | 0,88 |
| Oxihidróxido | 16 | 1 | Bandeado | Masivo | 1,20 | 1,15 | 49,81 | 0,53 | 1,37 | 1,64 |
| Oxihidróxido | 17 | 2 | Porosidad | Masivo | 1,52 | 1,09 | 53,70 | 0,46 | 1,32 | 0,73 |

Tabla AIII-TR4-3-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|-----|------|-----|-----|------|-----|------|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 43 | Foraminífero | Framboide | 550 | | 1154 | 581 | 582 | 186 | | 564 | | 370 |
| Oxihidróxido | 2 | 42 | Porosidad | Framboide | 1975 | 427 | 893 | 757 | 472 | | 273 | 292 | | |
| Oxihidróxido | 3 | 41 | Foraminífero | Euhedral | 527 | | 2145 | 380 | 669 | 168 | 460 | | | |
| Oxihidróxido | 4 | 3 | Diseminada | Euhedral | 1162 | 761 | 1030 | 68 | 488 | 474 | | | 181 | |
| Oxihidróxido | 5 | 44 | Foraminífero | Masivo | 550 | 659 | 958 | 565 | 865 | | 233 | | | |
| Oxihidróxido | 6 | 45 | Bandeado | Masivo | 627 | 390 | 1258 | 497 | 629 | 1079 | 267 | 1251 | | 908 |
| Oxihidróxido | 9 | 38 | Foraminífero | Euhedral | 891 | 408 | 1486 | 753 | 873 | | | 333 | | 434 |
| Oxihidróxido | 10 | 36 | Bandeado | Masivo | 852 | 288 | 834 | 425 | 724 | 240 | | 367 | | |
| Oxihidróxido | 11 | 39 | Porosidad | Framboide | 333 | | 2686 | 384 | 944 | | 400 | 252 | | |
| Oxihidróxido | 12 | 35 | Porosidad | Framboide | 736 | | 750 | 653 | 826 | | 340 | 204 | | 466 |
| Oxihidróxido | 14 | 40 | Porosidad | Framboide | 550 | | 900 | 292 | 669 | | 600 | 292 | | |
| Oxihidróxido | 16 | 1 | Bandeado | Masivo | 1642 | 418 | 632 | | 637 | 228 | | | | |
| Oxihidróxido | 17 | 2 | Porosidad | Masivo | 1185 | 687 | 1063 | | 590 | 300 | | 884 | | 458 |

Lámina LG4-1**Tabla AIII-LG4-1-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).**

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe ³⁺ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|------------------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 28 | Porosidad | Masivo | 1,25 | 0,78 | 56,91 | 0,69 | 0,89 | 0,77 |
| Oxihidróxido | 2 | 30 | Diseminada | Euhedral | 1,23 | 0,78 | 56,56 | 1,04 | 0,82 | 0,74 |
| Oxihidróxido | 3 | 29 | Diseminada | Framboide | 1,00 | 0,61 | 56,52 | 1,03 | 0,36 | 0,68 |
| Oxihidróxido | 4 | 31 | Porosidad | Framboide | 1,16 | 0,67 | 56,63 | 0,47 | 0,38 | 0,62 |
| Oxihidróxido | 4 | 32 | Porosidad | Framboide | 0,73 | 0,29 | 58,12 | 0,37 | 0,68 | 0,72 |
| Oxihidróxido | 4 | 33 | Foraminífero | Framboide | 1,05 | 0,50 | 56,98 | 0,53 | 0,21 | 0,75 |
| Oxihidróxido | 5 | 38 | Filosilicato | Euhedral | 1,11 | 0,71 | 57,71 | 0,75 | 0,82 | 0,69 |
| Oxihidróxido | 6 | 39 | Porosidad | Framboide | 0,87 | 0,41 | 57,85 | 0,77 | 0,07 | 0,57 |
| Oxihidróxido | 7 | 37 | Diseminada | Framboide | 1,29 | 0,44 | 54,40 | 0,65 | 0,27 | 0,68 |
| Oxihidróxido | 8 | 36 | Porosidad | Euhedral | 0,95 | 0,66 | 57,98 | 0,85 | 0,35 | 0,62 |
| Oxihidróxido | 9 | 27 | Diseminada | Framboide | 1,01 | 0,64 | 58,24 | 0,53 | 0,60 | 0,69 |
| Oxihidróxido | 10 | 34 | Porosidad | Framboide | 2,28 | 0,44 | 52,43 | 0,18 | 0,27 | 0,90 |
| Oxihidróxido | 11 | 35 | Foraminífero | Euhedral | 1,02 | 0,64 | 57,62 | 0,93 | 0,37 | 0,65 |
| Oxihidróxido | 12 | 21 | Porosidad | Framboide | 0,57 | 0,56 | 58,83 | 0,73 | 0,12 | 0,77 |
| Oxihidróxido | 13 | 22 | Porosidad | Framboide | 1,18 | 0,66 | 57,23 | 0,63 | 0,75 | 0,65 |
| Oxihidróxido | 13 | 23 | Porosidad | Framboide | 1,30 | 0,78 | 54,16 | 0,37 | 0,85 | 0,69 |
| Oxihidróxido | 14 | 25 | Porosidad | Framboide | 1,22 | 0,60 | 56,68 | 0,86 | 0,54 | 0,67 |
| Oxihidróxido | 14 | 26 | Porosidad | Framboide | 0,94 | 0,56 | 58,34 | 0,59 | 0,31 | 0,68 |
| Oxihidróxido | 15 | 24 | Bandeado | Masivo | 1,66 | 1,73 | 52,61 | 0,67 | 0,41 | 1,65 |
| Oxihidróxido | 16 | 40 | Filosilicato | Euhedral | 1,09 | 0,67 | 58,10 | 0,44 | 0,50 | 0,54 |

Tabla AIII-LG4-1-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|------|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 28 | Porosidad | Masivo | 805 | 158 | 1336 | 184 | 936 | | 227 | | | |
| Oxihidróxido | 2 | 30 | Diseminada | Euhedral | 891 | 603 | 1310 | | 920 | 192 | 353 | | 322 | 169 |
| Oxihidróxido | 3 | 29 | Diseminada | Framboide | 774 | 733 | 2125 | 132 | 1015 | 78 | 353 | | 401 | |
| Oxihidróxido | 4 | 31 | Porosidad | Framboide | 798 | 343 | 1043 | 120 | 779 | 96 | 453 | 1829 | | |
| Oxihidróxido | 4 | 32 | Porosidad | Framboide | 426 | 260 | 1506 | 108 | 920 | 72 | 273 | 1169 | | |
| Oxihidróxido | 4 | 33 | Foraminífero | Framboide | 682 | 325 | 1552 | 128 | 920 | 66 | 227 | | 196 | |
| Oxihidróxido | 5 | 38 | Filosilicato | Euhedral | 736 | 167 | 1754 | 236 | 621 | 234 | 133 | | 102 | |
| Oxihidróxido | 6 | 39 | Porosidad | Framboide | 418 | 297 | 1519 | 192 | 613 | 240 | 420 | | | 249 |
| Oxihidróxido | 7 | 37 | Diseminada | Framboide | 666 | 557 | 1545 | | 944 | | 280 | 462 | 574 | 209 |
| Oxihidróxido | 8 | 36 | Porosidad | Euhedral | 976 | 1012 | 1949 | | 535 | | 280 | | 204 | 169 |
| Oxihidróxido | 9 | 27 | Diseminada | Framboide | 1247 | 613 | 1695 | | 810 | 192 | | | | 217 |
| Oxihidróxido | 10 | 34 | Porosidad | Framboide | 496 | 381 | 1395 | 120 | 826 | | 333 | | | 394 |
| Oxihidróxido | 11 | 35 | Foraminífero | Euhedral | 565 | 566 | 1741 | | 802 | 78 | 480 | | | 273 |
| Oxihidróxido | 12 | 21 | Porosidad | Framboide | 635 | 706 | 1082 | 80 | 606 | | 547 | | | 482 |
| Oxihidróxido | 13 | 22 | Porosidad | Framboide | 798 | 501 | 3358 | 292 | 763 | 144 | 640 | | 204 | |
| Oxihidróxido | 13 | 23 | Porosidad | Framboide | 829 | 381 | 2080 | 356 | 904 | 144 | 287 | 938 | | 233 |
| Oxihidróxido | 14 | 25 | Porosidad | Framboide | 1069 | 529 | 1871 | 292 | 1133 | 78 | 253 | | 369 | 394 |
| Oxihidróxido | 14 | 26 | Porosidad | Framboide | 836 | 882 | 1467 | | 881 | 150 | 180 | | | 386 |
| Oxihidróxido | 15 | 24 | Bandeado | Masivo | 743 | 919 | 1943 | 84 | 881 | | | | 165 | 619 |
| Oxihidróxido | 16 | 40 | Filosilicato | Euhedral | 914 | 343 | 1604 | 208 | 731 | | 147 | 809 | 299 | |

Lámina LG4-2

Tabla AIII-LG4-2-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe ³⁺ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|------------------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 18 | Porosidad | Framboide | 1,49 | 1,05 | 54,68 | 0,41 | 1,35 | 0,64 |
| Oxihidróxido | 2 | 19 | Foraminífero | Framboide | 1,24 | 0,72 | 57,85 | 0,91 | 0,83 | 0,62 |
| Oxihidróxido | 2 | 20 | Diseminada | Euhedral | 0,99 | 0,72 | 57,51 | 0,79 | 0,47 | 0,53 |
| Oxihidróxido | 3 | 9 | Porosidad | Euhedral | 0,65 | 0,54 | 60,21 | 0,41 | 0,12 | 0,64 |
| Oxihidróxido | 3 | 10 | Diseminada | Euhedral | 0,64 | 0,44 | 58,79 | 0,78 | 0,23 | 0,49 |
| Oxihidróxido | 4 | 4 | Porosidad | Masivo | 1,15 | 1,36 | 50,98 | 0,52 | 1,25 | 1,24 |
| Oxihidróxido | 5 | 5 | Foraminífero | Framboide | 0,94 | 0,41 | 57,37 | 0,26 | 0,06 | 0,71 |
| Oxihidróxido | 5 | 6 | Foraminífero | Framboide | 0,41 | 0,44 | 61,30 | 0,30 | 0,01 | 0,51 |
| Oxihidróxido | 6 | 7 | Porosidad | Framboide | 1,19 | 0,86 | 57,50 | 0,92 | 1,08 | 0,66 |
| Oxihidróxido | 6 | 8 | Porosidad | Framboide | 1,02 | 0,57 | 58,64 | 0,48 | 0,32 | 0,63 |
| Oxihidróxido | 8 | 12 | Porosidad | Euhedral | 1,18 | 0,68 | 57,42 | 0,46 | 0,55 | 0,73 |
| Oxihidróxido | 9 | 11 | Porosidad | Framboide | 0,57 | 0,39 | 59,72 | 0,49 | 1,34 | 0,73 |
| Oxihidróxido | 11 | 13 | Filosilicato | Euhedral | 1,04 | 0,80 | 57,25 | 0,92 | 0,66 | 0,65 |
| Oxihidróxido | 12 | 14 | Foraminífero | Framboide | 0,97 | 0,58 | 58,13 | 0,77 | 0,35 | 0,79 |
| Oxihidróxido | 13 | 15 | Diseminada | Framboide | 0,75 | 0,40 | 56,36 | 0,50 | 0,18 | 0,52 |
| Oxihidróxido | 14 | 16 | Foraminífero | Framboide | 1,46 | 0,63 | 57,33 | 0,56 | 0,32 | 0,73 |
| Oxihidróxido | 14 | 17 | Foraminífero | Euhedral | 1,12 | 0,49 | 58,06 | 0,74 | 0,30 | 0,67 |

Tabla AIII-LG4-2-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|-----|------|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 18 | Porosidad | Framboide | 929 | 789 | 1499 | 104 | 747 | 492 | 580 | 1611 | 306 | 530 |
| Oxihidróxido | 2 | 19 | Foraminífero | Framboide | 651 | 548 | 1773 | 252 | 1188 | 144 | 187 | | | 297 |
| Oxihidróxido | 2 | 20 | Diseminada | Euhedral | 658 | 381 | 1017 | 164 | 849 | 156 | | 999 | | 402 |
| Oxihidróxido | 3 | 9 | Porosidad | Euhedral | 620 | 687 | 1252 | | 661 | | 180 | | | 289 |
| Oxihidróxido | 3 | 10 | Diseminada | Euhedral | 635 | | 352 | 132 | 653 | | | | | 225 |
| Oxihidróxido | 4 | 4 | Porosidad | Masivo | 426 | 678 | 600 | | 480 | | | | | 313 |
| Oxihidróxido | 5 | 5 | Foraminífero | Framboide | 426 | 418 | 372 | 88 | 826 | | 207 | | 267 | 498 |
| Oxihidróxido | 5 | 6 | Foraminífero | Framboide | 573 | 761 | 1147 | | 708 | | 467 | | 118 | |
| Oxihidróxido | 6 | 7 | Porosidad | Framboide | 829 | 678 | 750 | 401 | 1030 | 126 | | 1924 | 157 | 611 |
| Oxihidróxido | 6 | 8 | Porosidad | Framboide | 976 | 882 | 1838 | 212 | 1274 | 114 | 427 | | 118 | |
| Oxihidróxido | 8 | 12 | Porosidad | Euhedral | 736 | 418 | 717 | 96 | 779 | | 180 | | | |
| Oxihidróxido | 9 | 11 | Porosidad | Framboide | 1255 | 343 | 939 | 80 | 676 | | 253 | | 173 | |
| Oxihidróxido | 11 | 13 | Filosilicato | Euhedral | 627 | 464 | 1089 | 180 | 771 | 84 | 200 | 952 | 291 | 434 |
| Oxihidróxido | 12 | 14 | Foraminífero | Framboide | 875 | 947 | 1115 | 256 | 920 | | 567 | | 244 | 378 |
| Oxihidróxido | 13 | 15 | Diseminada | Framboide | 542 | 464 | 398 | 88 | 645 | | 500 | | 354 | 193 |
| Oxihidróxido | 14 | 16 | Foraminífero | Framboide | 713 | 706 | 1591 | 685 | 810 | 96 | 547 | 721 | | |
| Oxihidróxido | 14 | 17 | Foraminífero | Euhedral | 565 | 557 | 1669 | 172 | 472 | | 147 | | | 225 |

Lámina LG4-3

Tabla AIII-LG4-3-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe ³⁺ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|------------------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 9 | Foraminífero | Euhedral | 0,98 | 0,42 | 61,54 | 0,35 | 0,13 | 0,78 |
| Oxihidróxido | 2 | 10 | Foraminífero | Framboide | 1,16 | 0,67 | 59,05 | 0,31 | 0,93 | 0,63 |
| Oxihidróxido | 5 | 11 | Diseminada | Framboide | 1,53 | 0,43 | 61,17 | 0,44 | 0,32 | 0,88 |
| Oxihidróxido | 6 | 12 | Porosidad | Framboide | 0,99 | 0,77 | 60,93 | 0,82 | 1,76 | 0,73 |
| Oxihidróxido | 9 | 15 | Filosilicato | Euhedral | 0,64 | 0,43 | 62,42 | 0,47 | 0,16 | 0,61 |
| Oxihidróxido | 11 | 13 | Diseminada | Framboide | 0,71 | 0,35 | 62,79 | 0,49 | 0,08 | 0,59 |
| Oxihidróxido | 12 | 14 | Foraminífero | Framboide | 0,72 | 0,44 | 61,91 | 0,64 | 0,84 | 0,56 |

Tabla AIII-LG4-3-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 9 | Foraminífero | Euhedral | | 733 | 880 | 284 | 786 | | 133 | 442 | | 161 |
| Oxihidróxido | 2 | 10 | Foraminífero | Framboide | 186 | 511 | 1428 | 853 | 598 | | 240 | 972 | | 305 |
| Oxihidróxido | 5 | 11 | Diseminada | Framboide | 364 | 353 | 1271 | 521 | 653 | | | | | |
| Oxihidróxido | 6 | 12 | Porosidad | Framboide | 364 | 158 | 1493 | 413 | 669 | 348 | 387 | 795 | 204 | 233 |
| Oxihidróxido | 9 | 15 | Filosilicato | Euhedral | 325 | 511 | 1187 | 573 | 755 | | 180 | 503 | | |
| Oxihidróxido | 11 | 13 | Diseminada | Framboide | 178 | 399 | 1115 | 693 | 684 | | 293 | | | 273 |
| Oxihidróxido | 12 | 14 | Foraminífero | Framboide | | 214 | 4837 | 457 | 724 | | 300 | | | 289 |

Lámina LG4-4

Tabla AIII-LG4-4-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe ³⁺ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|------------------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 16 | Porosidad | Framboide | 0,63 | 0,32 | 61,73 | 0,43 | 2,82 | 0,62 |
| Oxihidróxido | 2 | 17 | Porosidad | Framboide | 1,29 | 0,50 | 61,59 | 0,34 | 0,38 | 0,79 |
| Oxihidróxido | 3 | 18 | Porosidad | Framboide | 0,78 | 0,46 | 61,96 | 0,75 | 0,46 | 0,63 |
| Oxihidróxido | 4 | 19 | Diseminada | Framboide | 0,53 | 0,43 | 62,20 | 0,65 | 2,15 | 0,54 |
| Oxihidróxido | 5 | 20 | Porosidad | Framboide | 1,03 | 0,47 | 62,60 | 0,26 | 0,36 | 0,56 |
| Oxihidróxido | 6 | 21 | Filosilicato | Euhedral | 1,33 | 0,77 | 59,93 | 1,09 | 1,33 | 0,63 |
| Oxihidróxido | 7 | 23 | Bandeado | Masivo | 1,05 | 0,46 | 61,91 | 0,70 | 0,37 | 0,67 |
| Oxihidróxido | 8 | 24 | Porosidad | Framboide | 1,43 | 1,35 | 59,41 | 0,59 | 0,63 | 1,43 |
| Oxihidróxido | 9 | 25 | Filosilicato | Euhedral | 1,70 | 0,56 | 59,44 | 0,28 | 0,67 | 0,76 |
| Oxihidróxido | 10 | 27 | Foraminífero | Framboide | 0,88 | 0,61 | 62,02 | 0,50 | 0,48 | 0,64 |
| Oxihidróxido | 11 | 28 | Foraminífero | Framboide | 0,63 | 0,49 | 61,53 | 0,57 | 1,33 | 0,60 |
| Oxihidróxido | 12 | 22 | Foraminífero | Framboide | 0,91 | 0,53 | 61,64 | 0,44 | 0,45 | 0,61 |
| Oxihidróxido | 13 | 26 | Porosidad | Framboide | 0,81 | 0,38 | 63,04 | 0,36 | 0,15 | 0,63 |

Tabla AIII-LG4-4-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 16 | Porosidad | Framboide | 418 | 613 | 554 | 469 | 621 | | | | | |
| Oxihidróxido | 2 | 17 | Porosidad | Framboide | 1061 | 613 | 639 | 360 | 661 | | 167 | | | 265 |
| Oxihidróxido | 3 | 18 | Porosidad | Framboide | | 789 | 997 | 449 | 771 | | 167 | | 173 | 418 |
| Oxihidróxido | 4 | 19 | Diseminada | Framboide | 248 | 492 | 900 | 445 | 440 | | 187 | | | 321 |
| Oxihidróxido | 5 | 20 | Porosidad | Framboide | 302 | 947 | 2184 | 633 | 503 | | 360 | 1210 | | 426 |
| Oxihidróxido | 6 | 21 | Filosilicato | Euhedral | 170 | 650 | 26 | 533 | 590 | 336 | 240 | | 173 | |
| Oxihidróxido | 7 | 23 | Bandeado | Masivo | 333 | 501 | 1747 | 449 | 684 | | | | | 410 |
| Oxihidróxido | 8 | 24 | Porosidad | Framboide | 310 | 706 | 1056 | 256 | 802 | | 287 | | | 819 |
| Oxihidróxido | 9 | 25 | Filosilicato | Euhedral | | 418 | 782 | 348 | 873 | | | | 236 | |
| Oxihidróxido | 10 | 27 | Foraminífero | Framboide | 325 | 204 | 1004 | 449 | 708 | 102 | 513 | | | |
| Oxihidróxido | 11 | 28 | Foraminífero | Framboide | | 706 | 711 | 401 | 739 | | 280 | | | 265 |
| Oxihidróxido | 12 | 22 | Foraminífero | Framboide | | 557 | 1969 | 449 | 661 | | 527 | | | 450 |
| Oxihidróxido | 13 | 26 | Porosidad | Framboide | 139 | 798 | 984 | 529 | 731 | | 180 | | 189 | 345 |

Chimenea 10SN0005-AN00

Lámina TR5

Tabla AIII-TR5-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe ³⁺ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|------------------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 3 | Porosidad | Framboide | 1,02 | 0,65 | 54,31 | 0,64 | 0,84 | 0,44 |
| Oxihidróxido | 2 | 2 | Porosidad | Framboide | 1,33 | 0,78 | 52,84 | 0,83 | 1,16 | 0,52 |
| Oxihidróxido | 3 | 1 | Bandeado | Masivo | 1,17 | 0,99 | 52,31 | 0,44 | 2,31 | 1,11 |
| Oxihidróxido | 6 | 4 | Porosidad | Framboide | 1,14 | 0,63 | 53,78 | 0,60 | 0,84 | 0,50 |
| Oxihidróxido | 6 | 5 | Porosidad | Framboide | 0,96 | 0,61 | 50,82 | 0,64 | 0,65 | 0,46 |
| Oxihidróxido | 7 | 12 | Foraminífero | Masivo | 1,59 | 0,70 | 39,41 | 0,62 | 3,24 | 6,30 |
| Oxihidróxido | 9 | 8 | Foraminífero | Framboide | 1,12 | 0,79 | 49,79 | 0,93 | 0,97 | 0,58 |
| Oxihidróxido | 11 | 6 | Foraminífero | Euhedral | 0,79 | 0,45 | 56,42 | 0,71 | 0,19 | 0,54 |
| Oxihidróxido | 14 | 16 | Bandeado | Masivo | 1,14 | 0,96 | 48,85 | 1,67 | 1,38 | 1,33 |
| Oxihidróxido | 14 | 17 | Porosidad | Framboide | 1,11 | 0,95 | 50,15 | 0,97 | 1,42 | 1,33 |
| Oxihidróxido | 15 | 18 | Diseminada | Framboide | 0,96 | 0,67 | 55,04 | 0,89 | 0,78 | 0,47 |
| Oxihidróxido | 17 | 15 | Diseminada | Euhedral | 0,85 | 0,61 | 54,68 | 1,00 | 0,58 | 0,50 |
| Oxihidróxido | 18 | 14 | Foraminífero | Masivo | 1,30 | 0,95 | 46,07 | 0,53 | 1,46 | 1,61 |
| Oxihidróxido | 19 | 10 | Foraminífero | Masivo | 1,42 | 0,69 | 50,04 | 0,63 | 1,10 | 0,66 |
| Oxihidróxido | 19 | 11 | Diseminada | Framboide | 1,05 | 0,74 | 54,17 | 1,08 | 0,84 | 0,49 |
| Oxihidróxido | 20 | 9 | Bandeado | Masivo | 1,18 | 0,72 | 47,59 | 0,53 | 1,93 | 1,91 |

Tabla AIII-TR5-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|------|
| Oxihidróxido | 1 | 3 | Porosidad | Framboide | 434 | 288 | 743 | 593 | 857 | 450 | 460 | 850 | | 546 |
| Oxihidróxido | 2 | 2 | Porosidad | Framboide | 379 | | 574 | 465 | 810 | 462 | 367 | 775 | | 924 |
| Oxihidróxido | 3 | 1 | Bandeado | Masivo | 666 | | 1037 | 108 | 794 | 192 | | 1149 | | 498 |
| Oxihidróxido | 6 | 4 | Porosidad | Framboide | 697 | 854 | 2523 | 581 | 771 | 474 | | 605 | | 611 |
| Oxihidróxido | 6 | 5 | Porosidad | Framboide | 503 | 641 | 821 | 384 | 818 | 360 | 313 | 619 | | 321 |
| Oxihidróxido | 7 | 12 | Foraminífero | Masivo | 1138 | | 834 | 192 | 606 | 725 | | 741 | | 619 |
| Oxihidróxido | 9 | 8 | Foraminífero | Framboide | 875 | 538 | 750 | 84 | 731 | 539 | | 666 | | 707 |
| Oxihidróxido | 11 | 6 | Foraminífero | Euhedral | 325 | 371 | 1252 | 160 | 786 | | | 483 | | 410 |
| Oxihidróxido | 14 | 16 | Bandeado | Masivo | 263 | 613 | | 112 | 574 | 270 | 407 | 1407 | | 828 |
| Oxihidróxido | 14 | 17 | Porosidad | Framboide | 527 | 817 | 613 | | 708 | 354 | | 1142 | | 305 |
| Oxihidróxido | 15 | 18 | Diseminada | Framboide | 465 | 446 | 874 | 188 | 716 | 695 | 507 | 775 | | 402 |
| Oxihidróxido | 17 | 15 | Diseminada | Euhedral | | 835 | 1486 | 212 | 747 | 803 | | 700 | 354 | |
| Oxihidróxido | 18 | 14 | Foraminífero | Masivo | 860 | | 867 | 104 | 574 | 348 | | 1108 | | 787 |
| Oxihidróxido | 19 | 10 | Foraminífero | | 488 | 650 | 1702 | 300 | 613 | 294 | | 911 | 526 | 1454 |
| Oxihidróxido | 19 | 11 | Diseminada | Framboide | 1123 | 269 | 782 | 248 | 747 | 785 | 287 | 707 | | 844 |
| Oxihidróxido | 20 | 9 | Bandeado | Masivo | 612 | 492 | 919 | 320 | 590 | 701 | 260 | 782 | | 2121 |

Lámina LG5

Tabla AIII-LG5-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe ³⁺ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|------------------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 1 | Porosidad | Masivo | 1,18 | 0,64 | 54,90 | 0,35 | 1,46 | 0,98 |
| Oxihidróxido | 1 | 4 | Foraminífero | Framboide | 0,83 | 0,51 | 59,56 | 0,63 | 0,34 | 0,54 |
| Oxihidróxido | 2 | 2 | Diseminada | Framboide | 0,85 | 0,38 | 58,06 | 0,52 | 0,36 | 0,61 |
| Oxihidróxido | 3 | 5 | Diseminada | Euhedral | 1,13 | 0,65 | 58,76 | 0,69 | 0,77 | 0,63 |
| Oxihidróxido | 5 | 6 | Foraminífero | Euhedral | 1,08 | 0,41 | 59,62 | 0,82 | 0,32 | 0,65 |
| Oxihidróxido | 8 | 7 | Foraminífero | Euhedral | 0,81 | 0,46 | 59,56 | 0,72 | 0,30 | 0,72 |
| Oxihidróxido | 10 | 10 | Foraminífero | Euhedral | 1,01 | 0,45 | 58,53 | 0,87 | 0,28 | 0,65 |
| Oxihidróxido | 19 | 11 | Diseminada | Framboide | 1,12 | 0,69 | 57,83 | 0,72 | 0,92 | 0,61 |
| Oxihidróxido | 26 | 8 | Porosidad | Masivo | 1,15 | 0,68 | 57,79 | 0,39 | 0,88 | 0,55 |

Tabla AIII-LG5-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 1 | Porosidad | Masivo | 511 | 724 | 685 | 1065 | 566 | 486 | 413 | 741 | | 402 |
| Oxihidróxido | 1 | 4 | Foraminífero | Framboide | | 733 | 880 | 741 | 511 | 234 | 320 | 279 | | 289 |
| Oxihidróxido | 2 | 2 | Diseminada | Framboide | 426 | 715 | | 725 | 629 | 306 | 233 | 387 | 228 | |
| Oxihidróxido | 3 | 5 | Diseminada | Euhedral | 496 | 520 | 1128 | 753 | 763 | 635 | 367 | 591 | | 329 |
| Oxihidróxido | 5 | 6 | Foraminífero | Euhedral | | | 489 | 629 | 676 | | 240 | 428 | | 378 |
| Oxihidróxido | 8 | 7 | Foraminífero | Euhedral | | 418 | 1011 | 641 | 598 | | | 428 | | 297 |
| Oxihidróxido | 10 | 10 | Foraminífero | Euhedral | | 771 | 906 | 533 | 724 | 180 | | 523 | | |
| Oxihidróxido | 19 | 11 | Diseminada | Framboide | 558 | 408 | 1812 | 344 | 700 | 492 | 513 | 557 | | 932 |
| Oxihidróxido | 26 | 8 | Porosidad | Masivo | 434 | | | 565 | 700 | 180 | | 653 | | 289 |

Chimenea 01010007-AN01

Lámina TR7-S

Tabla AIII-TR7-S-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe ³⁺ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|------------------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 27 | Foraminífero | Euhedral | 0,68 | 0,61 | 57,31 | 0,61 | 0,20 | 0,45 |
| Oxihidróxido | 2 | 25 | Porosidad | Masivo | 0,72 | 0,31 | 54,91 | 0,28 | 0,30 | 0,41 |
| Oxihidróxido | 3 | 26 | Diseminada | Euhedral | 1,01 | 0,57 | 54,49 | 0,67 | 0,45 | 0,49 |
| Oxihidróxido | 4 | 30 | Foraminífero | Framboide | 0,64 | 0,47 | 56,63 | 0,75 | 0,12 | 0,41 |
| Oxihidróxido | 6 | 29 | Diseminada | Framboide | 1,00 | 0,67 | 54,26 | 0,71 | 0,42 | 0,53 |
| Oxihidróxido | 7 | 20 | Porosidad | Euhedral | 1,16 | 0,86 | 52,80 | 0,66 | 0,74 | 0,64 |
| Oxihidróxido | 9 | 31 | Foraminífero | Framboide | 0,52 | 0,51 | 57,78 | 0,75 | 0,09 | 0,43 |
| Oxihidróxido | 10 | 32 | Foraminífero | Framboide | 1,07 | 0,69 | 52,24 | 0,63 | 0,45 | 0,59 |
| Oxihidróxido | 13 | 36 | Porosidad | Euhedral | 1,21 | 0,72 | 53,93 | 0,65 | 0,78 | 0,46 |
| Oxihidróxido | 14 | 34 | Porosidad | Framboide | 1,13 | 0,39 | 53,82 | 0,28 | 0,24 | 0,48 |
| Oxihidróxido | 14 | 35 | Porosidad | Framboide | 1,01 | 0,24 | 53,13 | 0,25 | 0,13 | 0,49 |
| Oxihidróxido | 17 | 33 | Diseminada | Framboide | 0,94 | 0,68 | 55,63 | 0,94 | 0,41 | 0,51 |
| Oxihidróxido | 18 | 28 | Diseminada | Framboide | 1,07 | 0,58 | 54,58 | 0,66 | 0,63 | 0,68 |
| Oxihidróxido | 19 | 24 | Foraminífero | Framboide | 0,73 | 0,47 | 56,61 | 0,53 | 0,19 | 0,51 |
| Oxihidróxido | 21 | 21 | Foraminífero | Framboide | 1,55 | 0,92 | 46,47 | 1,82 | 2,74 | 2,83 |
| Oxihidróxido | 21 | 22 | Diseminada | Framboide | 0,68 | 0,44 | 56,94 | 0,63 | 0,16 | 0,43 |
| Oxihidróxido | 22 | 23 | Diseminada | Framboide | 0,67 | 0,61 | 56,08 | 0,98 | 0,28 | 0,44 |

Tabla AIII-TR7-S-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|-----|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 27 | Foraminífero | Euhedral | 573 | 538 | 1323 | 184 | 661 | 324 | 553 | 272 | | |
| Oxihidróxido | 2 | 25 | Porosidad | Masivo | | 316 | 2001 | 461 | 708 | | 273 | 292 | | |
| Oxihidróxido | 3 | 26 | Diseminada | Euhedral | | 455 | | 228 | 1038 | 282 | | 523 | 613 | 354 |
| Oxihidróxido | 4 | 30 | Foraminífero | Framboide | 356 | 316 | 1076 | 236 | 857 | 294 | 407 | 401 | | |
| Oxihidróxido | 6 | 29 | Diseminada | Framboide | 225 | 641 | | 300 | 731 | 180 | | 435 | | 418 |
| Oxihidróxido | 7 | 20 | Porosidad | Euhedral | 612 | 353 | 939 | 360 | 440 | 671 | 447 | 870 | | 570 |
| Oxihidróxido | 9 | 31 | Foraminífero | Framboide | 263 | | 1037 | 124 | 590 | | 333 | 313 | | |
| Oxihidróxido | 10 | 32 | Foraminífero | Framboide | 349 | | 1623 | 224 | 818 | 282 | | 598 | | 434 |
| Oxihidróxido | 13 | 36 | Porosidad | Euhedral | 263 | 418 | 1532 | 244 | 692 | 593 | | 856 | 220 | |
| Oxihidróxido | 14 | 34 | Porosidad | Framboide | | 278 | 1356 | 328 | 582 | | 553 | 306 | 330 | 289 |
| Oxihidróxido | 14 | 35 | Porosidad | Framboide | | 576 | 1930 | 429 | 551 | | | 238 | | 386 |
| Oxihidróxido | 17 | 33 | Diseminada | Framboide | 2308 | | 1258 | 344 | 653 | 288 | 400 | 510 | 526 | |
| Oxihidróxido | 18 | 28 | Diseminada | Framboide | 867 | 492 | 939 | 332 | 724 | 953 | | 700 | | 578 |
| Oxihidróxido | 19 | 24 | Foraminífero | Framboide | 356 | 622 | 619 | 232 | 881 | 282 | | 265 | 299 | |
| Oxihidróxido | 21 | 21 | Foraminífero | Framboide | 1200 | | 997 | 128 | 637 | 905 | 407 | 952 | | 273 |
| Oxihidróxido | 21 | 22 | Diseminada | Framboide | 743 | 455 | 1304 | 380 | 991 | | | 279 | 589 | |
| Oxihidróxido | 22 | 23 | Diseminada | Framboide | 341 | 650 | | 236 | 574 | 372 | | 360 | | |

Lámina TR7-I

Tabla AIII-TR7-I-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe ³⁺ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|------------------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 1 | Foraminífero | Framboide | 0,60 | 0,24 | 61,09 | 0,21 | 0,19 | 0,46 |
| Oxihidróxido | 1 | 2 | Foraminífero | Framboide | 1,18 | 0,41 | 56,44 | 0,14 | 0,70 | 0,63 |
| Oxihidróxido | 1 | 3 | Foraminífero | Framboide | 1,01 | 0,35 | 57,19 | 0,19 | 0,76 | 0,47 |
| Oxihidróxido | 2 | 22 | Foraminífero | Euhedral | 0,75 | 0,32 | 59,21 | 0,79 | 0,39 | 0,60 |
| Oxihidróxido | 3 | 16 | Porosidad | Framboide | 0,82 | 0,23 | 58,70 | 0,18 | 0,18 | 0,49 |
| Oxihidróxido | 3 | 17 | Porosidad | Framboide | 1,11 | 0,35 | 57,42 | 0,25 | 0,90 | 0,58 |
| Oxihidróxido | 3 | 18 | Porosidad | Framboide | 1,04 | 0,34 | 56,39 | 0,60 | 0,41 | 0,54 |
| Oxihidróxido | 4 | 19 | Diseminada | Framboide | 1,17 | 0,48 | 55,95 | 1,35 | 0,63 | 0,72 |
| Oxihidróxido | 5 | 14 | Diseminada | Framboide | 1,20 | 0,35 | 58,08 | 0,22 | 0,30 | 0,69 |
| Oxihidróxido | 5 | 15 | Diseminada | Framboide | 1,30 | 0,25 | 56,24 | 0,27 | 0,36 | 1,03 |
| Oxihidróxido | 6 | 20 | Porosidad | Euhedral | 1,11 | 0,25 | 57,40 | 0,21 | 0,22 | 0,47 |
| Oxihidróxido | 6 | 21 | Porosidad | Euhedral | 1,03 | 0,42 | 56,97 | 1,19 | 0,45 | 0,60 |
| Oxihidróxido | 7 | 23 | Porosidad | Euhedral | 0,78 | 0,26 | 59,06 | 0,20 | 0,10 | 0,72 |
| Oxihidróxido | 7 | 24 | Porosidad | Euhedral | 0,77 | 0,22 | 58,73 | 0,20 | 0,26 | 0,95 |
| Oxihidróxido | 9 | 25 | Diseminada | Framboide | 1,19 | 0,44 | 57,42 | 0,75 | 0,79 | 0,61 |
| Oxihidróxido | 10 | 6 | Diseminada | Framboide | 0,69 | 0,38 | 59,19 | 0,92 | 0,21 | 0,50 |
| Oxihidróxido | 11 | 4 | Diseminada | Framboide | 1,03 | 0,35 | 57,50 | 0,96 | 0,57 | 0,41 |
| Oxihidróxido | 11 | 5 | Bandeado | Masivo | 1,71 | 0,62 | 51,58 | 0,16 | 2,16 | 1,57 |
| Oxihidróxido | 12 | 9 | Diseminada | Framboide | 0,98 | 0,45 | 56,93 | 1,24 | 0,70 | 0,67 |
| Oxihidróxido | 12 | 12 | Diseminada | Framboide | 1,24 | 0,38 | 57,21 | 1,49 | 0,59 | 0,65 |
| Oxihidróxido | 14 | 13 | Diseminada | Framboide | 1,58 | 0,45 | 55,45 | 1,21 | 0,81 | 0,62 |
| Oxihidróxido | 15 | 10 | Porosidad | Masivo | 1,71 | 0,68 | 53,23 | 0,24 | 1,43 | 0,79 |
| Oxihidróxido | 15 | 11 | Porosidad | Masivo | 1,28 | 0,45 | 56,61 | 0,25 | 0,85 | 0,84 |
| Oxihidróxido | 16 | 8 | Diseminada | Euhedral | 1,34 | 0,58 | 55,87 | 1,33 | 0,99 | 0,83 |
| Oxihidróxido | 17 | 7 | Diseminada | Framboide | 1,32 | 0,46 | 56,47 | 1,33 | 0,73 | 0,69 |

Tabla AIII-TR7-I-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|-----|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 1 | Foraminífero | Framboide | | 622 | 906 | 240 | 535 | | | | 707 | |
| Oxihidróxido | 1 | 2 | Foraminífero | Framboide | 302 | 473 | 704 | 388 | 849 | | | 265 | 471 | |
| Oxihidróxido | 1 | 3 | Foraminífero | Framboide | | 594 | 900 | 421 | 771 | 276 | 413 | 292 | | 418 |
| Oxihidróxido | 2 | 22 | Foraminífero | Euhedral | 410 | 204 | 639 | 332 | 543 | | 247 | 177 | 236 | |
| Oxihidróxido | 3 | 16 | Porosidad | Framboide | | 223 | 2164 | 280 | 275 | | 267 | 279 | | |
| Oxihidróxido | 3 | 17 | Porosidad | Framboide | 333 | 278 | 1878 | 565 | 731 | | | 224 | | |
| Oxihidróxido | 3 | 18 | Porosidad | Framboide | 426 | 269 | 1310 | 465 | 684 | | | 177 | | |
| Oxihidróxido | 4 | 19 | Diseminada | Framboide | 1293 | 473 | 645 | 417 | 881 | 144 | 313 | 224 | | |
| Oxihidróxido | 5 | 14 | Diseminada | Framboide | | | | 469 | 873 | | 387 | 381 | | |
| Oxihidróxido | 5 | 15 | Diseminada | Framboide | | 269 | 437 | 693 | 763 | | | | 676 | |
| Oxihidróxido | 6 | 20 | Porosidad | Euhedral | 821 | 223 | 913 | 1097 | 1062 | | | | 448 | |
| Oxihidróxido | 6 | 21 | Porosidad | Euhedral | 1952 | 371 | 645 | 324 | 755 | 144 | 487 | 224 | 306 | |
| Oxihidróxido | 7 | 23 | Porosidad | Euhedral | 302 | 557 | 730 | 449 | 653 | | | | 244 | |
| Oxihidróxido | 7 | 24 | Porosidad | Euhedral | 480 | 241 | 430 | 457 | 606 | | 327 | | 267 | |
| Oxihidróxido | 9 | 25 | Diseminada | Framboide | 1162 | 436 | 672 | 405 | 779 | | 380 | 285 | 369 | |
| Oxihidróxido | 10 | 6 | Diseminada | Framboide | | 288 | 489 | 276 | 912 | | 500 | 279 | | |
| Oxihidróxido | 11 | 4 | Diseminada | Framboide | 1022 | 529 | 554 | 585 | 763 | 641 | | 462 | | 562 |
| Oxihidróxido | 11 | 5 | Bandeado | Masivo | 488 | 297 | 698 | 160 | 700 | 318 | | 727 | | 378 |
| Oxihidróxido | 12 | 9 | Diseminada | Framboide | 3222 | 251 | 619 | 457 | 904 | | 353 | | | 530 |
| Oxihidróxido | 12 | 12 | Diseminada | Framboide | 2432 | 427 | 724 | 280 | 818 | | 313 | 211 | 251 | |
| Oxihidróxido | 14 | 13 | Diseminada | Framboide | 960 | 269 | | 344 | 1424 | | 313 | 231 | 636 | |
| Oxihidróxido | 15 | 10 | Porosidad | Masivo | 627 | 232 | | 172 | 700 | 222 | 387 | 367 | | |
| Oxihidróxido | 15 | 11 | Porosidad | Masivo | 1262 | 390 | 711 | 469 | 873 | | | 218 | | |
| Oxihidróxido | 16 | 8 | Diseminada | Euhedral | 256 | 232 | 672 | 308 | 558 | | | 510 | 267 | 362 |
| Oxihidróxido | 17 | 7 | Diseminada | Framboide | 1727 | 269 | 1024 | 380 | 1030 | | 313 | 197 | | |

Lámina LG7**Tabla AIII-LG7-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).**

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe ³⁺ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|------------------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 34 | Diseminada | Euhedral | 1,39 | 0,43 | 56,19 | 0,20 | 0,92 | 0,71 |
| Oxihidróxido | 3 | 37 | Foraminífero | Framboide | 0,96 | 0,30 | 57,53 | 0,18 | 0,21 | 0,68 |
| Oxihidróxido | 4 | 39 | Porosidad | Masivo | 1,39 | 0,36 | 53,81 | 0,25 | 0,61 | 0,70 |
| Oxihidróxido | 4 | 40 | Foraminífero | Euhedral | 0,80 | 0,33 | 56,93 | 1,22 | 0,17 | 0,60 |
| Oxihidróxido | 5 | 41 | Diseminada | Framboide | 0,88 | 0,33 | 56,79 | 0,80 | 0,29 | 0,50 |
| Oxihidróxido | 5 | 42 | Diseminada | Framboide | 0,86 | 0,30 | 57,95 | 0,79 | 0,47 | 0,51 |
| Oxihidróxido | 7 | 38 | Foraminífero | Framboide | 1,12 | 0,32 | 56,38 | 0,87 | 0,61 | 0,65 |
| Oxihidróxido | 8 | 26 | Porosidad | Framboide | 0,77 | 0,41 | 58,75 | 1,07 | 0,24 | 0,58 |
| Oxihidróxido | 10 | 27 | Porosidad | Framboide | 0,80 | 0,31 | 59,27 | 0,80 | 0,18 | 0,48 |
| Oxihidróxido | 11 | 29 | Porosidad | Framboide | 1,12 | 0,47 | 56,32 | 0,27 | 0,74 | 0,60 |
| Oxihidróxido | 12 | 30 | Foraminífero | Euhedral | 1,46 | 0,56 | 55,29 | 0,86 | 0,89 | 0,87 |
| Oxihidróxido | 15 | 43 | Porosidad | Framboide | 0,81 | 0,31 | 58,83 | 1,10 | 0,49 | 0,51 |
| Oxihidróxido | 16 | 32 | Bandeado | Masivo | 1,55 | 0,56 | 53,86 | 0,23 | 0,26 | 1,55 |
| Oxihidróxido | 17 | 31 | Porosidad | Framboide | 1,00 | 0,23 | 58,23 | 0,18 | 0,18 | 0,52 |
| Oxihidróxido | 18 | 35 | Porosidad | Framboide | 1,28 | 0,37 | 59,32 | 0,22 | 0,54 | 0,70 |
| Oxihidróxido | 19 | 45 | Foraminífero | Euhedral | 0,87 | 0,35 | 59,45 | 0,28 | 0,30 | 0,52 |
| Oxihidróxido | 20 | 44 | Diseminada | Framboide | 1,03 | 0,39 | 56,23 | 0,89 | 0,46 | 0,71 |
| Oxihidróxido | 21 | 36 | Foraminífero | Euhedral | 1,12 | 0,36 | 58,21 | 0,25 | 0,42 | 0,62 |
| Oxihidróxido | 22 | 33 | Diseminada | Framboide | 1,03 | 0,41 | 55,22 | 0,96 | 0,56 | 0,67 |

Tabla AIII-LG7-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 34 | Diseminada | Euhedral | 604 | 464 | 1011 | 380 | 684 | | 313 | 340 | 409 | |
| Oxihidróxido | 3 | 37 | Foraminífero | Framboide | 496 | 455 | 750 | 304 | 637 | | | 238 | | |
| Oxihidróxido | 4 | 39 | Porosidad | Masivo | 1743 | | 1056 | 485 | 606 | | | 319 | 228 | 386 |
| Oxihidróxido | 4 | 40 | Foraminífero | Euhedral | 310 | 399 | 2015 | 208 | 700 | | 307 | | | |
| Oxihidróxido | 5 | 41 | Diseminada | Framboide | 310 | 186 | 1656 | 509 | 826 | 144 | 353 | | 204 | |
| Oxihidróxido | 5 | 42 | Diseminada | Framboide | 449 | 334 | 971 | 525 | 904 | | 240 | 265 | | |
| Oxihidróxido | 7 | 38 | Foraminífero | Framboide | 1123 | 362 | 352 | 388 | 692 | | 567 | 333 | | |
| Oxihidróxido | 8 | 26 | Porosidad | Framboide | 713 | | | 216 | 370 | 102 | | 299 | | |
| Oxihidróxido | 10 | 27 | Porosidad | Framboide | 1696 | 204 | | 521 | 629 | | 513 | | | |
| Oxihidróxido | 11 | 29 | Porosidad | Framboide | 627 | | 958 | 469 | 661 | | 373 | 340 | | |
| Oxihidróxido | 12 | 30 | Foraminífero | Euhedral | 953 | | 600 | 248 | 684 | | | 401 | 409 | |
| Oxihidróxido | 15 | 43 | Porosidad | Framboide | 325 | 214 | 913 | 312 | 708 | | 220 | 313 | | |
| Oxihidróxido | 16 | 32 | Bandeado | Masivo | 736 | 297 | 893 | 212 | 637 | | | 415 | | |
| Oxihidróxido | 17 | 31 | Porosidad | Framboide | 1022 | | 548 | 1033 | 857 | | 353 | | 464 | |
| Oxihidróxido | 18 | 35 | Porosidad | Framboide | | 446 | 1812 | 156 | 779 | | 487 | 313 | | |
| Oxihidróxido | 19 | 45 | Foraminífero | Euhedral | 263 | 297 | | 244 | 786 | | | | | |
| Oxihidróxido | 20 | 44 | Diseminada | Framboide | 1022 | 529 | 554 | 585 | 763 | 641 | | 462 | | 562 |
| Oxihidróxido | 21 | 36 | Foraminífero | Euhedral | 488 | 297 | 698 | 160 | 700 | 318 | | 727 | | 378 |
| Oxihidróxido | 22 | 33 | Diseminada | Framboide | 3222 | 251 | 619 | 457 | 904 | | 353 | | | 530 |

Chimenea 02080008-AN01

Lámina TR8-1

Tabla AIII-TR8-1-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe3+ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|------------|------------|------|------|-------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 2 | 10 | Ostrácodo | Framboide | 1,05 | 0,40 | 57,97 | 0,75 | 0,35 | 1,11 |
| Oxihidróxido | 2 | 11 | Diseminada | Framboide | 1,28 | 0,54 | 54,62 | 0,58 | 0,35 | 1,75 |
| Oxihidróxido | 3 | 9 | Porosidad | Masivo | 1,24 | 1,02 | 52,67 | 0,40 | 0,04 | 1,75 |
| Oxihidróxido | 4 | 8 | Porosidad | Masivo | 1,05 | 0,27 | 60,06 | 0,27 | 0,20 | 0,70 |
| Oxihidróxido | 6 | 7 | Diseminada | Framboide | 0,81 | 0,31 | 60,62 | 0,65 | 0,02 | 0,94 |

Tabla AIII-TR8-1-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|------------|------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|----|-----|-----|-----|
| Oxihidróxido | 2 | 10 | Ostrácodo | Framboide | 589 | 492 | 861 | 561 | 849 | 126 | | 319 | 330 | |
| Oxihidróxido | 2 | 11 | Diseminada | Framboide | 782 | 594 | 632 | 316 | 551 | | | | | 402 |
| Oxihidróxido | 3 | 9 | Porosidad | Masivo | 457 | 668 | 287 | 396 | 1557 | | | 190 | 149 | 466 |
| Oxihidróxido | 4 | 8 | Porosidad | Masivo | 960 | 975 | 626 | 336 | 794 | | | 95 | 849 | |
| Oxihidróxido | 6 | 7 | Diseminada | Framboide | 294 | 650 | | 96 | 755 | | | | 369 | |

Lámina TR8-2

Tabla AIII-TR8-2-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe3+ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|-------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 12 | Foraminífero | Euhedral | 0,92 | 0,37 | 58,41 | 0,78 | 0,01 | 0,98 |
| Oxihidróxido | 1 | 13 | Foraminífero | Euhedral | 0,96 | 0,44 | 57,57 | 0,67 | 0,38 | 0,68 |
| Oxihidróxido | 2 | 14 | Diseminada | Framboides | 2,00 | 0,48 | 54,97 | 0,45 | 0,19 | 1,71 |
| Oxihidróxido | 3 | 16 | Porosidad | Framboides | 1,54 | 0,59 | 53,34 | 0,38 | 0,32 | 1,71 |
| Oxihidróxido | 4 | 15 | Porosidad | Framboides | 0,92 | 0,37 | 56,99 | 0,34 | 0,06 | 1,03 |

Tabla AIII-TR8-2-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|-----|-----|-----|------|----|-----|-----|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 12 | Foraminífero | Euhedral | 697 | 492 | 65 | 340 | 378 | | | 82 | 149 | |
| Oxihidróxido | 1 | 13 | Foraminífero | Euhedral | 372 | 808 | 91 | 425 | 716 | 96 | 173 | 326 | 173 | 378 |
| Oxihidróxido | 2 | 14 | Diseminada | Framboides | 1046 | 399 | 261 | 60 | 1195 | | | | 526 | |
| Oxihidróxido | 3 | 16 | Porosidad | Framboides | 1588 | 353 | 437 | | 1479 | | | 381 | 605 | 161 |
| Oxihidróxido | 4 | 15 | Porosidad | Framboides | 666 | 733 | 711 | 348 | 889 | | | | | 667 |

Chimenea 02260011-AN01

Lámina TR11-1

Tabla AIII-TR11-1-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe3+ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|-------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 38 | Foraminífero | Masivo | 0,64 | 0,50 | 62,13 | 0,58 | 0,17 | 0,71 |
| Oxihidróxido | 2 | 37 | Porosidad | Masivo | 0,96 | 0,48 | 61,32 | 0,27 | 0,12 | 0,67 |
| Oxihidróxido | 3 | 33 | Porosidad | Masivo | 1,73 | 1,03 | 57,80 | 0,69 | 0,94 | 0,82 |
| Oxihidróxido | 4 | 32 | Porosidad | Framboide | 1,90 | 0,74 | 58,59 | 0,73 | 0,73 | 0,88 |
| Oxihidróxido | 6 | 34 | Porosidad | Masivo | 1,79 | 0,90 | 56,25 | 0,54 | 0,69 | 0,75 |
| Oxihidróxido | 7 | 35 | Porosidad | Euhedral | 1,79 | 0,64 | 58,92 | 0,72 | 0,46 | 0,83 |
| Oxihidróxido | 7 | 36 | Porosidad | Euhedral | 1,64 | 0,75 | 58,89 | 0,54 | 0,79 | 0,83 |
| Oxihidróxido | 8 | 29 | Bandeado | Masivo | 1,79 | 0,52 | 59,72 | 0,17 | 0,51 | 0,88 |
| Oxihidróxido | 9 | 30 | Bandeado | Masivo | 2,16 | 1,58 | 56,84 | 0,50 | 2,06 | 1,10 |
| Oxihidróxido | 10 | 31 | Porosidad | Masivo | 1,93 | 0,58 | 56,82 | 0,23 | 0,62 | 0,93 |

Tabla AIII-TR11-1-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 38 | Foraminífero | Masivo | 341 | 501 | 1591 | | 676 | 114 | 513 | 659 | | |
| Oxihidróxido | 2 | 37 | Porosidad | Masivo | 449 | 557 | 522 | 192 | 731 | | 487 | | 204 | 362 |
| Oxihidróxido | 3 | 33 | Porosidad | Masivo | 589 | 334 | 887 | 76 | 440 | 72 | | 1230 | 141 | 354 |
| Oxihidróxido | 4 | 32 | Porosidad | Framboide | 573 | | 626 | 124 | 692 | 144 | 293 | | 220 | 498 |
| Oxihidróxido | 6 | 34 | Porosidad | Masivo | 519 | 566 | 1115 | 88 | 763 | | 440 | | | |
| Oxihidróxido | 7 | 35 | Porosidad | Euhedral | 782 | 371 | 1134 | 180 | 613 | | 553 | | | |
| Oxihidróxido | 7 | 36 | Porosidad | Euhedral | 1471 | 390 | 991 | 100 | 425 | | 340 | 789 | 385 | 313 |
| Oxihidróxido | 8 | 29 | Bandeado | Masivo | 240 | 204 | 1004 | 188 | 716 | 156 | 373 | | | 297 |
| Oxihidróxido | 9 | 30 | Bandeado | Masivo | 805 | 641 | 1043 | 108 | 857 | 246 | 280 | | 251 | 795 |
| Oxihidróxido | 10 | 31 | Porosidad | Masivo | 612 | 483 | 391 | | 731 | | 340 | | | |

Chimenea 02SN0016-AN01

Lámina LG16-1

Tabla AIII-LG16-1-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe3+ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|-----------|------------|------|------|-------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 1 | Porosidad | Euhedral | 1,50 | 0,44 | 55,85 | 0,34 | 0,26 | 1,24 |
| Oxihidróxido | 2 | 2 | Porosidad | Euhedral | 2,12 | 0,38 | 53,24 | 0,27 | 0,10 | 1,44 |
| Oxihidróxido | 3 | 3 | Porosidad | Framboide | 1,33 | 0,19 | 58,05 | 0,14 | 0,03 | 0,82 |
| Oxihidróxido | 4 | 4 | Porosidad | Euhedral | 1,71 | 0,39 | 58,04 | 0,25 | 0,07 | 1,03 |
| Oxihidróxido | 6 | 5 | Porosidad | Euhedral | 1,36 | 0,44 | 57,16 | 0,43 | 0,22 | 0,98 |

Tabla AIII-LG16-1-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|-----------|------------|-----|-----|------|-----|------|-----|----|-----|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 1 | Porosidad | Euhedral | 534 | | 1513 | 196 | 4916 | | | 326 | 204 | |
| Oxihidróxido | 2 | 2 | Porosidad | Euhedral | 689 | | 1369 | 108 | 4577 | | | 231 | 440 | |
| Oxihidróxido | 3 | 3 | Porosidad | Framboide | | | 4414 | 328 | 5364 | | | 177 | | 169 |
| Oxihidróxido | 4 | 4 | Porosidad | Euhedral | 472 | | 997 | 236 | 4829 | 126 | | 374 | 369 | |
| Oxihidróxido | 6 | 5 | Porosidad | Euhedral | 511 | 919 | 2816 | 340 | 9304 | | | 727 | 306 | 153 |

Lámina LG16-2

Tabla AIII-LG16-2-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe3+ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|-------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 2 | 6 | Porosidad | Framboide | 1,22 | 0,32 | 60,81 | 0,18 | 0,35 | 0,92 |
| Oxihidróxido | 3 | 7 | Porosidad | Euhedral | 1,36 | 0,53 | 60,68 | 0,45 | 0,44 | 0,70 |
| Oxihidróxido | 4 | 8 | Foraminífero | Framboide | 1,29 | 0,24 | 59,63 | 0,27 | 0,04 | 0,89 |
| Oxihidróxido | 5 | 9 | Porosidad | Euhedral | 1,00 | 0,24 | 60,53 | 0,22 | 0,14 | 0,77 |
| Oxihidróxido | 6 | 10 | Framboide | Framboide | 1,09 | 0,56 | 59,19 | 0,75 | 0,39 | 1,41 |

Tabla AIII-LG16-2-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|-----|------|-----|------|-----|----|-----|-----|-----|
| Oxihidróxido | 2 | 6 | Porosidad | Framboide | 651 | | 1004 | 360 | 6229 | | | 489 | 157 | 177 |
| Oxihidróxido | 3 | 7 | Porosidad | Euhedral | 589 | | 1310 | 284 | 4939 | | | 782 | | |
| Oxihidróxido | 4 | 8 | Foraminífero | Framboide | 441 | 306 | 1076 | 208 | 5521 | 138 | | 184 | | |
| Oxihidróxido | 5 | 9 | Porosidad | Euhedral | 457 | | 6135 | 384 | 3673 | | | 285 | | |
| Oxihidróxido | 6 | 10 | Framboide | Framboide | 1169 | 306 | 1128 | 489 | 3956 | | | 700 | 149 | |

Lámina LG16-3

Tabla AIII-LG16-3-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe3+ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|-------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 11 | Porosidad | Framboide | 1,53 | 0,22 | 57,84 | 0,14 | 0,13 | 1,08 |
| Oxihidróxido | 2 | 12 | Porosidad | Euhedral | 1,13 | 0,44 | 59,33 | 0,49 | 0,20 | 1,15 |
| Oxihidróxido | 3 | 16 | Porosidad | Framboide | 0,83 | 0,33 | 62,52 | 0,17 | 0,13 | 0,50 |
| Oxihidróxido | 4 | 13 | Porosidad | Framboide | 2,14 | 0,27 | 55,59 | 0,20 | 0,02 | 0,97 |
| Oxihidróxido | 5 | 14 | Foraminífero | Framboide | 1,13 | 0,15 | 59,61 | 0,26 | 0,01 | 0,56 |
| Oxihidróxido | 6 | 15 | Foraminífero | Framboide | 1,42 | 0,29 | 58,63 | 0,31 | 0,02 | 1,05 |

Tabla AIII-LG16-3-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|-----|------|-----|------|----|----|-----|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 11 | Porosidad | Framboide | 410 | 381 | 1460 | 112 | 4900 | | | 163 | | |
| Oxihidróxido | 2 | 12 | Porosidad | Euhedral | 1626 | | 2699 | 489 | 6190 | | | 387 | 574 | 281 |
| Oxihidróxido | 3 | 16 | Porosidad | Framboide | 743 | 232 | 6311 | 244 | 5789 | | | 408 | 149 | |
| Oxihidróxido | 4 | 13 | Porosidad | Framboide | 364 | 195 | 3279 | 212 | 4687 | | | 177 | | |
| Oxihidróxido | 5 | 14 | Foraminífero | Framboide | 410 | 149 | 7602 | 429 | 4963 | | | | | |
| Oxihidróxido | 6 | 15 | Foraminífero | Framboide | 139 | | 717 | 336 | 5789 | | | 197 | | |

Chimenea 02SN0017-AN01

Lámina TR17-1

Tabla AIII-TR17-1-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe3+ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|------------|------------|------|------|-------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 18 | Diseminada | Acicular | 0,77 | 0,18 | 51,95 | 0,33 | 1,47 | 3,02 |
| Oxihidróxido | 2 | 19 | Diseminada | Acicular | 0,93 | 0,21 | 57,32 | 0,29 | 0,13 | 0,94 |
| Oxihidróxido | 3 | 17 | Porosidad | Framboide | 1,87 | 0,53 | 53,11 | 0,47 | 0,43 | 1,35 |
| Oxihidróxido | 4 | 20 | Porosidad | Framboide | 1,20 | 0,47 | 59,54 | 0,54 | 0,34 | 0,51 |

Tabla AIII-TR17-1-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|------------|------------|------|-----|------|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 18 | Diseminada | Acicular | 674 | 278 | 170 | 753 | 724 | 174 | | 129 | | 595 |
| Oxihidróxido | 2 | 19 | Diseminada | Acicular | 1440 | | 958 | 549 | 849 | 120 | | 184 | 361 | |
| Oxihidróxido | 3 | 17 | Porosidad | Framboide | 1317 | 631 | 1219 | 340 | 779 | 156 | | | 652 | |
| Oxihidróxido | 4 | 20 | Porosidad | Framboide | 1224 | 139 | 3273 | 380 | 755 | 156 | | | 94 | 185 |

Chimenea 10090025-AN00

Lámina TR25-D

Tabla AIII-TR25-D-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe3+ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|-------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 1 | Foraminífero | Framboide | 1,19 | 0,91 | 51,00 | 0,36 | 0,89 | 0,92 |
| Oxihidróxido | 2 | 1' | Porosidad | Framboide | 1,38 | 1,07 | 52,40 | 0,35 | 1,16 | 0,96 |
| Oxihidróxido | 3 | 2 | Porosidad | Framboide | 0,95 | 0,53 | 55,74 | 0,22 | 0,35 | 0,76 |
| Oxihidróxido | 4 | 3 | Porosidad | Framboide | 1,07 | 0,67 | 53,89 | 0,20 | 0,62 | 0,71 |
| Oxihidróxido | 5 | 4 | Porosidad | Framboide | 0,88 | 0,47 | 54,16 | 0,25 | 0,23 | 0,70 |
| Oxihidróxido | 6 | 5 | Porosidad | Framboide | 1,14 | 0,54 | 51,56 | 0,15 | 0,52 | 0,62 |

Tabla AIII-TR25-D-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|-----|-----|------|-----|-----|-----|----|------|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 1 | Foraminífero | Framboide | 472 | | 502 | 136 | | 102 | | 1353 | 244 | 354 |
| Oxihidróxido | 2 | 1' | Porosidad | Framboide | 472 | | 1108 | | 967 | | | 1672 | 424 | 723 |
| Oxihidróxido | 3 | 2 | Porosidad | Framboide | 403 | | 1082 | 128 | | | | 1258 | | 201 |
| Oxihidróxido | 4 | 3 | Porosidad | Framboide | | 446 | 1336 | | 299 | 126 | | 1502 | 479 | 289 |
| Oxihidróxido | 5 | 4 | Porosidad | Framboide | 418 | 408 | 926 | | 472 | 204 | | 1149 | | 715 |
| Oxihidróxido | 6 | 5 | Porosidad | Framboide | 232 | | | 72 | 865 | | | 211 | | |

Lámina TR25-I

Tabla AIII-TR25-I-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe3+ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|-------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 6 | Porosidad | Framboide | 1,30 | 1,01 | 51,89 | 0,27 | 1,25 | 0,76 |
| Oxihidróxido | 3 | 7 | Porosidad | Euhedral | 1,54 | 0,49 | 51,98 | 0,37 | 0,29 | 0,94 |
| Oxihidróxido | 4 | 8 | Porosidad | Framboide | 1,02 | 0,58 | 54,16 | 0,25 | 0,52 | 0,74 |
| Oxihidróxido | 4 | 9 | Foraminífero | Framboide | 1,55 | 0,46 | 50,12 | 0,51 | 0,16 | 1,15 |
| Oxihidróxido | 5 | 10 | Porosidad | Framboide | 0,96 | 0,67 | 57,12 | 0,36 | 0,69 | 0,45 |
| Oxihidróxido | 5 | 11 | Porosidad | Framboide | 0,72 | 0,49 | 56,73 | 0,27 | 0,62 | 0,59 |

Tabla AIII-TR25-I-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|-----|------|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 6 | Porosidad | Framboide | | 381 | 476 | 76 | 1077 | 348 | | 3487 | 479 | |
| Oxihidróxido | 3 | 7 | Porosidad | Euhedral | 1007 | 492 | 567 | | 1054 | | | | 181 | 611 |
| Oxihidróxido | 4 | 8 | Porosidad | Framboide | 349 | | 1076 | | 1077 | | 313 | | | |
| Oxihidróxido | 4 | 9 | Foraminífero | Framboide | 589 | 251 | 456 | 156 | 779 | | | 992 | | 201 |
| Oxihidróxido | 5 | 10 | Porosidad | Framboide | 349 | 520 | 1147 | | 739 | 438 | | 1006 | 354 | 410 |
| Oxihidróxido | 5 | 11 | Porosidad | Framboide | 163 | 483 | | 537 | 889 | | | 1903 | | 273 |

Chimenea 15070093-AN01

Lámina TR93-1

Tabla AIII-TR93-1-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe3+ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|-------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 35 | Foraminífero | Esqueleto | 1,05 | 0,43 | 61,95 | 0,49 | 0,78 | 0,64 |
| Oxihidróxido | 2 | 31 | Porosidad | Framboide | 0,91 | 0,52 | 61,02 | 0,98 | 0,36 | 0,74 |
| Oxihidróxido | 3 | 34 | Foraminífero | Esqueleto | 0,61 | 0,31 | 61,85 | 0,68 | 1,66 | 0,55 |
| Oxihidróxido | 4 | 33 | Foraminífero | Esqueleto | 1,20 | 0,38 | 60,76 | 0,50 | | 1,13 |
| Oxihidróxido | 5 | 32 | Foraminífero | Esqueleto | 0,94 | 0,48 | 60,90 | 0,65 | 0,21 | 0,65 |
| Oxihidróxido | 6 | 37 | Porosidad | Masivo | 0,89 | 0,67 | 61,61 | 0,57 | 0,45 | 0,73 |
| Oxihidróxido | 7 | 30 | Framboide | Framboide | 1,21 | 0,56 | 59,63 | 0,79 | 0,51 | 0,76 |
| Oxihidróxido | 8 | 29 | Foraminífero | Framboide | 1,36 | 0,69 | 59,88 | 0,99 | 0,43 | 1,00 |
| Oxihidróxido | 9 | 36 | Porosidad | Masivo | 1,26 | 0,67 | 61,53 | 0,73 | 0,56 | 0,80 |

Tabla AIII-TR93-1-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|---|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 35 | Foraminífero | Esqueleto | 116 | 696 | 1232 | 561 | 488 | | 433 | | 299 | 233 |
| Oxihidróxido | 2 | 31 | Porosidad | Framboide | 310 | 195 | 3853 | 537 | 826 | 132 | 167 | | | 394 |
| Oxihidróxido | 3 | 34 | Foraminífero | Esqueleto | | 483 | 1004 | 429 | 684 | | | | | 257 |
| Oxihidróxido | 4 | 33 | Foraminífero | Esqueleto | 139 | 613 | 900 | 461 | 810 | | | | | |
| Oxihidróxido | 5 | 32 | Foraminífero | Esqueleto | | 473 | 952 | 597 | 495 | | 360 | | 189 | 490 |
| Oxihidróxido | 6 | 37 | Porosidad | Masivo | 550 | 381 | 1265 | 541 | 684 | | 167 | | 173 | |
| Oxihidróxido | 7 | 30 | Framboide | Framboide | 248 | 529 | 893 | 336 | 669 | | 433 | | | 402 |
| Oxihidróxido | 8 | 29 | Foraminífero | Framboide | 658 | | 789 | 605 | 771 | | | | | 289 |
| Oxihidróxido | 9 | 36 | Porosidad | Masivo | 565 | 334 | 834 | 533 | 425 | 132 | | | 259 | 370 |

Lámina TR93-2

Tabla AIII-TR93-2-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe3+ | Ca | Al | Si |
|--------------|---------|----------|---------------|------------|------|------|-------|------|------|------|
| Oxihidróxido | 2 | 8 | Bandeado | Bandeado | 1,85 | 1,44 | 57,64 | 0,51 | 0,89 | 1,12 |
| Oxihidróxido | 3 | 5 | Foraminífero | Esqueleto | 0,88 | 0,48 | 62,99 | 0,73 | 0,13 | 0,81 |
| Oxihidróxido | 4 | 4 | Porosidad | Masivo | 0,85 | 0,49 | 62,31 | 0,81 | 0,15 | 0,91 |
| Oxihidróxido | 6 | 1 | Foraminífero | Euhedral | 0,64 | 0,48 | 61,81 | 0,60 | 0,05 | 0,81 |
| Oxihidróxido | 7 | 7 | Filosilicatos | Euhedral | 1,39 | 0,55 | 61,04 | 0,64 | 0,49 | 0,89 |
| Oxihidróxido | 8 | 2 | Foraminífero | Euhedral | 1,01 | 0,31 | 61,23 | 0,79 | 0,07 | 0,86 |
| Oxihidróxido | 9 | 3 | Foraminífero | Esqueleto | 0,95 | 0,45 | 63,08 | 0,53 | 0,08 | 0,91 |
| Oxihidróxido | 11 | 6 | Foraminífero | Framboide | 0,74 | 0,29 | 61,55 | 0,67 | 0,22 | 0,80 |

Tabla AIII-TR93-2-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | S | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|---------------|------------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Oxihidróxido | 2 | 8 | Bandeado | Bandeado | 565 | 288 | 1187 | 232 | 574 | | 193 | 367 | | 635 |
| Oxihidróxido | 3 | 5 | Foraminífero | Esqueleto | 736 | 715 | 1571 | 473 | 669 | | 220 | | 149 | 241 |
| Oxihidróxido | 4 | 4 | Porosidad | Masivo | 341 | 520 | 1219 | 453 | 755 | | 193 | | | 241 |
| Oxihidróxido | 6 | 1 | Foraminífero | Euhedral | 372 | 492 | 626 | 324 | 637 | | 347 | 605 | | |
| Oxihidróxido | 7 | 7 | Filosilicatos | Euhedral | 496 | 789 | 1245 | 621 | 676 | 156 | | | 306 | 297 |
| Oxihidróxido | 8 | 2 | Foraminífero | Euhedral | 356 | 325 | 1128 | 581 | 613 | | 520 | | | 289 |
| Oxihidróxido | 9 | 3 | Foraminífero | Esqueleto | 240 | 241 | 626 | 276 | 629 | | 527 | | | 562 |
| Oxihidróxido | 11 | 6 | Foraminífero | Framboide | 201 | 919 | 1519 | 593 | 842 | | 540 | | 134 | |

Chimenea 18220018-AN01

Lámina TR18-1

Tabla AIII-TR18-1-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe3+ | Ca | S | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| Sulfuro | 1 | 26 | Foraminífero | Euhedral | | 0,01 | 45,36 | 0,49 | 52,78 | | |
| Oxihidróxido | 2 | 25 | Foraminífero | Euhedral | 1,14 | 0,43 | 62,45 | 1,14 | 0,02 | 0,01 | 0,79 |
| Oxihidróxido | 3 | 27 | Porosidad | Framboide | 2,21 | 0,72 | 58,91 | 0,57 | 0,01 | 0,57 | 0,99 |
| Oxihidróxido | 7 | 16 | Framboide | Framboide | 1,44 | 1,08 | 58,01 | 1,30 | 0,01 | 0,90 | 1,83 |
| Oxihidróxido | 8 | 15 | Foraminífero | Euhedral | 1,24 | 0,34 | 59,02 | 1,05 | 1,99 | | 0,91 |
| Oxihidróxido | 9 | 14 | Foraminífero | Euhedral | 1,43 | 0,62 | 62,14 | 1,37 | 0,03 | 0,30 | 0,67 |
| Oxihidróxido | 10 | 17 | Framboide | Framboide | 1,24 | 0,44 | 61,81 | 0,80 | 0,05 | 0,11 | 0,76 |
| Sulfuro | 11 | 12 | Foraminífero | Euhedral | 0,03 | | 48,71 | 0,62 | 49,16 | | |
| Oxihidróxido | 11 | 13 | Foraminífero | Euhedral | 2,00 | 0,20 | 58,15 | 0,95 | 0,12 | | 1,36 |
| Sulfuro | 12 | 20 | Foraminífero | Framboide | 0,59 | 0,18 | 57,93 | 0,89 | 38,23 | 0,17 | 0,41 |
| Oxihidróxido | 12 | 21 | Foraminífero | Framboide | 2,77 | 0,39 | 55,52 | 2,48 | 0,29 | 0,01 | 1,52 |
| Sulfuro | 13 | 22 | Foraminífero | Euhedral | 0,06 | 0,02 | 52,73 | 0,57 | 44,78 | 0,01 | 0,05 |
| Oxihidróxido | 13 | 23 | Foraminífero | Euhedral | 1,61 | 0,50 | 61,54 | 1,03 | 0,04 | 0,02 | 0,95 |

Tabla AIII-TR18-1-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|------|-----|-----|-------|------|-----|-----|
| Sulfuro | 1 | 26 | Foraminífero | Euhedral | | 2720 | 255 | 393 | | 9830 | | | 324 |
| Oxihidróxido | 2 | 25 | Foraminífero | Euhedral | 108 | | 1630 | 566 | | 187 | | | |
| Oxihidróxido | 3 | 27 | Porosidad | Framboide | 302 | | 724 | 661 | 114 | 133 | | 165 | |
| Oxihidróxido | 7 | 16 | Framboide | Framboide | 1255 | 1615 | 1369 | 613 | 168 | 313 | 306 | 354 | 434 |
| Oxihidróxido | 8 | 15 | Foraminífero | Euhedral | | 371 | 1376 | 653 | | 780 | | | |
| Oxihidróxido | 9 | 14 | Foraminífero | Euhedral | 457 | 780 | 3410 | 771 | | 460 | 1203 | 220 | 562 |
| Oxihidróxido | 10 | 17 | Framboide | Framboide | 194 | 845 | 2601 | 755 | 84 | 360 | 734 | 369 | 313 |
| Sulfuro | 11 | 12 | Foraminífero | Euhedral | | 3116 | | 350 | 127 | 11172 | | | |
| Oxihidróxido | 11 | 13 | Foraminífero | Euhedral | 132 | 511 | 4805 | 920 | | 153 | | | 161 |
| Sulfuro | 12 | 20 | Foraminífero | Framboide | 135 | | 515 | 859 | | 10169 | 650 | | |
| Oxihidróxido | 12 | 21 | Foraminífero | Framboide | 279 | 891 | 6748 | 849 | | 340 | | 479 | |
| Sulfuro | 13 | 22 | Foraminífero | Euhedral | | 3262 | | 425 | | 11901 | 2102 | | |
| Oxihidróxido | 13 | 23 | Foraminífero | Euhedral | 194 | 557 | 1506 | 653 | | 340 | 578 | | |

Lámina TR18-2

Tabla AIII-TR18-2-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe3+ | Ca | S | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 3 | Foraminífero | Framboide | 1,26 | 0,72 | 61,27 | 1,35 | 0,02 | 0,50 | 0,53 |
| Sulfuro | 2 | 1 | Foraminífero | Euhedral | 0,09 | 0,01 | 46,59 | 0,69 | 51,28 | | 0,05 |
| Oxihidróxido | 2 | 2 | Foraminífero | Euhedral | 0,97 | 0,34 | 62,70 | 0,95 | 0,02 | 0,05 | 0,83 |
| Sulfuro | 3 | 7 | Foraminífero | Euhedral | | 0,01 | 53,85 | 0,45 | 43,97 | | |
| Oxihidróxido | 3 | 8 | Foraminífero | Euhedral | 2,18 | 0,45 | 59,22 | 0,97 | 0,03 | | 1,05 |
| Oxihidróxido | 4 | 9 | Foraminífero | Euhedral | 0,79 | 0,48 | 62,53 | 1,10 | 0,01 | | 0,71 |
| Oxihidróxido | 5 | 6 | Foraminífero | Framboide | 1,20 | 0,63 | 60,97 | 1,24 | 0,03 | 0,44 | 0,64 |
| Sulfuro | 7 | 10 | Foraminífero | Euhedral | | 0,01 | 47,23 | 0,92 | 50,27 | | |
| Sulfuro | 7 | 11 | Foraminífero | Euhedral | 0,01 | 0,02 | 52,48 | 0,73 | 45,07 | | |
| Oxihidróxido | 8 | 5 | Foraminífero | Euhedral | 1,10 | 0,40 | 62,39 | 0,99 | 0,01 | 0,01 | 0,79 |
| Oxihidróxido | 9 | 4 | Foraminífero | Euhedral | 1,26 | 0,78 | 60,01 | 1,88 | 0,01 | 0,43 | 1,09 |

Tabla AIII-TR18-2-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|-----|------|------|-----|-----|-------|------|-----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 3 | Foraminífero | Framboide | 263 | 511 | 717 | 543 | 138 | 273 | | | 193 |
| Sulfuro | 2 | 1 | Foraminífero | Euhedral | | 2896 | | 320 | | 9627 | | | |
| Oxihidróxido | 2 | 2 | Foraminífero | Euhedral | | 446 | 861 | 527 | | 333 | | | |
| Sulfuro | 3 | 7 | Foraminífero | Euhedral | 283 | 4276 | | 507 | | 11815 | | | 283 |
| Oxihidróxido | 3 | 8 | Foraminífero | Euhedral | 232 | 399 | 1102 | 661 | | 213 | 918 | | |
| Oxihidróxido | 4 | 9 | Foraminífero | Euhedral | 341 | 306 | 639 | 606 | 138 | | | | |
| Oxihidróxido | 5 | 6 | Foraminífero | Framboide | 472 | 371 | 4538 | 724 | | 540 | 1074 | | 354 |
| Sulfuro | 7 | 10 | Foraminífero | Euhedral | | 3772 | | 227 | | 11451 | | | 196 |
| Sulfuro | 7 | 11 | Foraminífero | Euhedral | | 3484 | 438 | 738 | | 12228 | | | |
| Oxihidróxido | 8 | 5 | Foraminífero | Euhedral | 178 | 130 | 1675 | 543 | | 247 | | | |
| Oxihidróxido | 9 | 4 | Foraminífero | Euhedral | 108 | 1745 | 2230 | 747 | 180 | 267 | 870 | 102 | 233 |

Lámina LG18-1

Tabla AIII-LG18-1-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe3+ | Ca | S | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| Sulfuro | 6 | 24 | Foraminífero | Euhedral | 0,03 | 0,02 | 46,98 | 0,33 | 51,86 | 0,03 | |
| Sulfuro | 7 | 25 | Foraminífero | Euhedral | 0,02 | 0,01 | 47,18 | 0,43 | 51,53 | 0,02 | |
| Sulfuro | 8 | 26 | Foraminífero | Euhedral | 0,03 | 0,01 | 47,44 | 0,43 | 51,33 | 0,02 | 0,02 |
| Oxihidróxido | 10 | 27 | Foraminífero | Framboide | 1,26 | 0,35 | 43,58 | 0,34 | | 0,55 | 0,46 |
| Oxihidróxido | 11 | 28 | Foraminífero | Euhedral | 0,81 | 0,17 | 46,97 | 0,66 | 0,01 | 0,03 | 0,40 |
| Sulfuro | 12 | 29 | Foraminífero | Euhedral | 0,81 | 0,16 | 69,04 | 0,67 | 27,10 | 0,59 | 1,07 |

Tabla AIII-LG18-1-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|-----|------|------|-----|----|------|-----|-----|-----|
| Sulfuro | 6 | 24 | Foraminífero | Euhedral | | 3178 | | 460 | | 3735 | | | 215 |
| Sulfuro | 7 | 25 | Foraminífero | Euhedral | | 3328 | | 683 | | 4100 | | | |
| Sulfuro | 8 | 26 | Foraminífero | Euhedral | | 3089 | | 574 | | 3593 | | | |
| Oxihidróxido | 10 | 27 | Foraminífero | Framboide | 201 | | 932 | 551 | | | 612 | 173 | |
| Oxihidróxido | 11 | 28 | Foraminífero | Euhedral | 147 | 473 | 1011 | 613 | | | | | |
| Sulfuro | 12 | 29 | Foraminífero | Euhedral | | 2164 | 734 | 861 | | 1544 | 304 | | |

Lámina LG18-2

Tabla AIII-LG18-2-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe3+ | Ca | S | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| Sulfuro | 1 | 17 | Foraminífero | Euhedral | 0,04 | 0,02 | 47,19 | 0,45 | 51,51 | | 0,02 |
| Sulfuro | 1 | 18 | Foraminífero | Euhedral | 0,78 | 0,11 | 61,82 | 0,72 | 35,47 | 0,03 | 0,48 |
| Sulfuro | 1 | 19 | Foraminífero | Euhedral | 0,39 | 0,05 | 59,18 | 1,12 | 38,07 | | 0,38 |
| Sulfuro | 3 | 20 | Foraminífero | Euhedral | 0,04 | | 49,22 | 0,46 | 49,50 | | 0,05 |
| Oxihidróxido | 5 | 21 | Porosidad | Framboide | 1,13 | 0,28 | 45,40 | 0,32 | 0,02 | 0,26 | 0,37 |
| Sulfuro | 6 | 22 | Foraminífero | Framboide | 1,01 | 0,18 | 63,33 | 0,78 | 31,35 | 0,82 | 0,91 |
| Sulfuro | 7 | 23 | Foraminífero | Euhedral | 0,02 | 0,02 | 47,81 | 0,41 | 50,96 | | 0,01 |

Tabla AIII-LG18-2-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|-----|------|------|-----|----|------|-----|-----|-----|
| Sulfuro | 1 | 17 | Foraminífero | Euhedral | | 3818 | | 541 | | 3463 | | | |
| Sulfuro | 1 | 18 | Foraminífero | Euhedral | | 2574 | 303 | 641 | | 2201 | 210 | | |
| Sulfuro | 1 | 19 | Foraminífero | Euhedral | | 2657 | 708 | 732 | | 3589 | 342 | | |
| Sulfuro | 3 | 20 | Foraminífero | Euhedral | | 3055 | | 558 | | 3349 | | | 325 |
| Oxihidróxido | 5 | 21 | Porosidad | Framboide | 333 | | 1284 | 676 | | | 469 | | |
| Sulfuro | 6 | 22 | Foraminífero | Framboide | 326 | 2255 | 9222 | 977 | | 2882 | 301 | 226 | |
| Sulfuro | 7 | 23 | Foraminífero | Euhedral | | 3293 | | 455 | | 3946 | | | |

Lámina LG18-3

Tabla AIII-LG18-3-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe3+ | Ca | S | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| Oxihidróxido | 1 | 30 | Foraminífero | Framboide | 1,26 | 0,11 | 41,60 | 0,41 | 3,29 | 0,02 | 0,56 |
| Oxihidróxido | 1 | 31 | Foraminífero | Framboide | 0,71 | 0,32 | 44,08 | 0,95 | 0,00 | 0,83 | 1,12 |
| Sulfuro | 2 | 32 | Foraminífero | Euhedral | | | 47,56 | 0,19 | 51,46 | | |
| Sulfuro | 2 | 33 | Foraminífero | Euhedral | 0,03 | | 47,63 | 0,51 | 51,07 | 0,02 | |
| Oxihidróxido | 3 | 34 | Foraminífero | Euhedral | 0,77 | 0,24 | 46,43 | 0,77 | 0,01 | 0,02 | 0,41 |
| Sulfuro | 3 | 35 | Foraminífero | Euhedral | 0,79 | 0,12 | 62,96 | 0,60 | 34,58 | | 0,45 |

Tabla AIII-LG18-3-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|-----|------|------|-----|----|------|-----|----|-----|
| Oxihidróxido | 1 | 30 | Foraminífero | Framboide | | 798 | 3116 | 708 | | 220 | | | 153 |
| Oxihidróxido | 1 | 31 | Foraminífero | Framboide | | 687 | 3507 | 574 | | | 972 | | |
| Sulfuro | 2 | 32 | Foraminífero | Euhedral | | 3267 | | 685 | | 3942 | | | |
| Sulfuro | 2 | 33 | Foraminífero | Euhedral | | 3175 | | 611 | | 3609 | | | |
| Oxihidróxido | 3 | 34 | Foraminífero | Euhedral | 387 | | 919 | 527 | | | | | 225 |
| Sulfuro | 3 | 35 | Foraminífero | Euhedral | | 1929 | 865 | 596 | | 1590 | | | |

Chimenea 18220026-AN01**Lámina TR26-1****Tabla AIII-TR26-1-M. Elementos mayores (resultados en porcentaje en peso del elemento).**

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mg | P | Fe3+ | Ca | S | Al | Si |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| Sulfuro | 1 | 12 | Foraminífero | Euhedral | 0,05 | 0,02 | 45,94 | 0,60 | 52,52 | 0,30 | 0,05 |
| Oxihidróxido | 1 | 13 | Foraminífero | Euhedral | 0,89 | 0,29 | 55,40 | 0,73 | | | 0,92 |
| Sulfuro | 2 | 14 | Foraminífero | Euhedral | 0,51 | 0,16 | 67,03 | 0,95 | 30,22 | | 0,71 |
| Oxihidróxido | 3 | 15 | Foraminífero | Framboide | 0,98 | 0,80 | 55,08 | 0,70 | | 0,67 | 1,09 |
| Oxihidróxido | 3 | 16 | Foraminífero | Euhedral | 1,22 | 0,28 | 56,70 | 0,78 | | 0,05 | 1,26 |
| Sulfuro | 3 | 17 | Foraminífero | Framboide | 1,12 | 0,56 | 73,37 | 0,86 | 21,70 | | 1,50 |
| Oxihidróxido | 4 | 18 | Foraminífero | Framboide | 1,26 | 0,56 | 50,75 | 0,59 | 0,03 | 0,08 | 1,12 |

Tabla AIII-TR26-1-T. Elementos traza (resultados en partes por millón, ppm).

| Mineralogía | Muestra | Análisis | Textura | Framb/Euhe | Mn | Pb | As | Co | Ti | Mo | V | Ni | Zn |
|--------------|---------|----------|--------------|------------|-----|------|------|------|-----|------|------|-----|-----|
| Sulfuro | 1 | 12 | Foraminífero | Euhedral | | 2850 | | 284 | | 2072 | | | |
| Oxihidróxido | 1 | 13 | Foraminífero | Euhedral | 472 | | 222 | 661 | | | | 220 | |
| Sulfuro | 2 | 14 | Foraminífero | Euhedral | 257 | 1544 | | 908 | | 1029 | 488 | | |
| Oxihidróxido | 3 | 15 | Foraminífero | Framboide | 379 | | 1245 | 755 | | | 5037 | 511 | |
| Oxihidróxido | 3 | 16 | Foraminífero | Euhedral | | | | 417 | | | | 212 | |
| Sulfuro | 3 | 17 | Foraminífero | Framboide | | 2187 | 2814 | 1377 | 260 | 428 | 1178 | | |
| Oxihidróxido | 4 | 18 | Foraminífero | Framboide | 186 | 650 | 808 | 865 | | | | | 956 |

ANEXO IV. Distribuciones de tamaños cristalinos. Estadísticos, distribuciones de frecuencias observadas, lognormales teóricas y calculadas con GALOPER. Resultados de los análisis χ^2

Poblaciones tipo 1 (cristales euhedrales de sulfuros de hierro en el interior de conchas de foraminíferos).

| Muestra | Total | lg18-1-4 | lg18-1-6 | lg18-1-7 | lg18-1-8 | lg18-1-10 | lg18-2-1 | lg18-2-2 | lg18-2-3 | lg18-2-4 | lg18-2-6 | lg18-2-7 | lg18-3-2 | lg18-3-3 | tr18-1-1 | tr18-1-2 | tr18-1-8 | tr18-1-11 | tr18-1-12 | tr18-1-13 | tr18-2-2 | tr18-2-3 | tr18-2-4 | tr18-2-7 | tr18-2-8 |
|-------------------------|-------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Número de medidas | 647 | 36 | 12 | 13 | 19 | 32 | 30 | 12 | 10 | 15 | 15 | 26 | 37 | 43 | 16 | 53 | 48 | 15 | 15 | 30 | 36 | 47 | 41 | 16 | 31 |
| Media (µm) | 6,38 | 6,94 | 8,33 | 7,31 | 5,58 | 7,16 | 5,43 | 7,58 | 6,70 | 6,13 | 9,86 | 7,12 | 7,03 | 6,33 | 5,13 | 6,26 | 5,24 | 7,07 | 6,80 | 5,70 | 5,36 | 5,83 | 5,66 | 6,44 | 6,84 |
| Media (nm) | 638 | 694 | 833 | 731 | 558 | 716 | 543 | 758 | 670 | 613 | 986 | 712 | 703 | 633 | 513 | 626 | 524 | 707 | 680 | 570 | 536 | 583 | 566 | 644 | 684 |
| Moda (µm) | 7,86 | 5,57 | - | - | 3,36 | 4,73 | 3,16 | 7,34 | - | 6,16 | 7,93 | 7,23 | 6,19 | 3,15 | - | 7,86 | 5,15 | 7,72 | 6,67 | 6,07 | 4,77 | 5,42 | 4,97 | 5,39 | 8,03 |
| Mediana (µm) | 6,14 | 7,15 | 7,89 | 7,93 | 5,46 | 6,60 | 5,62 | 7,48 | 6,85 | 6,16 | 8,56 | 7,23 | 6,91 | 6,67 | 4,84 | 6,31 | 5,45 | 6,75 | 6,67 | 5,79 | 5,28 | 5,81 | 5,35 | 6,01 | 6,94 |
| Varianza | 5,82 | 5,53 | 9,33 | 9,54 | 4,60 | 5,36 | 8,24 | 4,37 | 4,08 | 5,69 | 26,38 | 7,43 | 4,61 | 7,94 | 2,69 | 3,65 | 4,21 | 5,23 | 3,26 | 2,86 | 2,30 | 4,65 | 2,66 | 4,28 | 2,48 |
| Desviación típica | 2,41 | 2,35 | 3,06 | 3,09 | 2,14 | 2,32 | 2,87 | 2,10 | 2,02 | 2,39 | 5,14 | 2,72 | 2,15 | 2,82 | 1,64 | 1,91 | 2,05 | 2,29 | 1,80 | 1,70 | 1,52 | 2,16 | 1,63 | 2,07 | 1,58 |
| Mínimo (µm) | 1,81 | 2,41 | 3,14 | 3,15 | 2,94 | 3,08 | 1,81 | 4,46 | 2,61 | 2,27 | 3,06 | 2,19 | 2,73 | 1,81 | 1,97 | 2,02 | 2,18 | 3,71 | 3,60 | 2,29 | 1,83 | 1,81 | 3,18 | 2,84 | 3,67 |
| Cuartil 1 (µm) | 4,76 | 4,81 | 6,59 | 4,68 | 3,40 | 5,31 | 3,16 | 6,55 | 6,08 | 4,54 | 7,93 | 5,35 | 5,47 | 3,81 | 4,30 | 5,00 | 4,60 | 5,33 | 5,56 | 4,45 | 4,32 | 4,39 | 4,59 | 5,32 | 5,71 |
| Cuartil 2 (µm) | 6,14 | 7,15 | 7,89 | 7,93 | 5,46 | 6,60 | 5,62 | 7,48 | 6,85 | 6,16 | 8,56 | 7,23 | 6,91 | 6,67 | 4,84 | 6,31 | 5,45 | 6,75 | 6,67 | 5,79 | 5,28 | 5,81 | 5,35 | 6,01 | 6,94 |
| Cuartil 3 (µm) | 7,86 | 8,64 | 10,14 | 9,55 | 7,39 | 9,36 | 6,71 | 8,99 | 7,68 | 7,46 | 11,26 | 9,48 | 8,49 | 8,73 | 6,13 | 7,74 | 6,78 | 7,72 | 8,06 | 7,05 | 6,62 | 7,48 | 6,75 | 7,70 | 7,89 |
| Máximo (µm) | 25,59 | 11,52 | 13,41 | 13,33 | 9,24 | 10,83 | 11,89 | 10,79 | 10,36 | 11,35 | 25,59 | 12,00 | 10,94 | 10,81 | 7,80 | 10,83 | 11,88 | 12,00 | 9,31 | 8,71 | 8,29 | 10,71 | 10,45 | 11,46 | 9,80 |
| Intervalo de clase (nm) | 100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 100 | 100 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| α (nm) | 6,380 | 6,472 | 6,654 | 6,506 | 6,242 | 6,518 | 6,150 | 6,588 | 6,464 | 6,338 | 6,788 | 6,474 | 6,504 | 6,328 | 6,189 | 6,376 | 6,182 | 6,517 | 6,487 | 6,294 | 6,240 | 6,287 | 6,296 | 6,416 | 6,501 |
| β^2 | 0,170 | 0,161 | 0,160 | 0,187 | 0,171 | 0,116 | 0,314 | 0,091 | 0,097 | 0,180 | 0,205 | 0,222 | 0,110 | 0,275 | 0,112 | 0,147 | 0,175 | 0,086 | 0,074 | 0,115 | 0,097 | 0,181 | 0,085 | 0,106 | 0,055 |

Poblaciones de tipo 2 (Cristales euhedrales de oxihidróxidos de hierro en el interior de conchas de foraminíferos).

| Muestra | Total | lg4-1-11 | lg4-2-7 | lg4-2-14-2 | tr4-2-11 | tr4-3-3 |
|---------------------------------|--------------|-----------------|----------------|-------------------|-----------------|----------------|
| Número de medidas | 550 | 106 | 53 | 60 | 199 | 72 |
| Media (µm) | 5,53 | 5,43 | 4,45 | 5,40 | 5,88 | 5,63 |
| Media (nm) | 553 | 543 | 445 | 540 | 588 | 563 |
| Moda (µm) | 5,80 | 4,36 | 4,91 | 4,64 | 5,55 | 5,80 |
| Mediana (µm) | 5,36 | 5,15 | 4,55 | 5,51 | 5,55 | 5,80 |
| Varianza | 4,30 | 5,46 | 2,00 | 2,43 | 5,91 | 2,01 |
| Desviación típica | 2,07 | 2,34 | 1,41 | 1,56 | 2,43 | 1,42 |
| Mínimo (µm) | 1,39 | 1,39 | 1,45 | 2,46 | 1,68 | 2,42 |
| Cuartil 1 (µm) | 4,03 | 3,96 | 3,27 | 4,35 | 4,03 | 4,83 |
| Cuartil 2 (µm) | 5,36 | 5,15 | 4,55 | 5,51 | 5,55 | 5,80 |
| Cuartil 3 (µm) | 6,81 | 6,88 | 5,45 | 6,67 | 7,73 | 6,28 |
| Máximo (µm) | 12,27 | 11,29 | 7,45 | 9,13 | 12,27 | 9,18 |
| Intervalo de clase (nm) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| α (nm) | 6,237 | 6,192 | 6,037 | 6,247 | 6,284 | 6,296 |
| β^2 | 0,172 | 0,232 | 0,142 | 0,093 | 0,201 | 0,076 |

Poblaciones tipo 3 (Framboides de oxihidróxidos de hierro en el interior de conchas de foraminíferos).

| Muestra | Total | lg4-2-2 | lg4-2-5 | lg4-2-12 | lg4-2-14-1 | lg4-3-2 | lg4-4-10 | tr4-2-5 | tr4-2-7 | tr4-3-1 |
|---------------------------------|--------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| Número de medidas | 640 | 51 | 29 | 35 | 14 | 170 | 222 | 19 | 39 | 57 |
| Media (µm) | 8,64 | 7,76 | 15,81 | 8,06 | 11,08 | 8,86 | 5,92 | 10,05 | 13,31 | 11,42 |
| Media (nm) | 864 | 776 | 1581 | 806 | 11083 | 886 | 592 | 1005 | 1331 | 1142 |
| Moda (µm) | 4,10 | 4,75 | 13,14 | 8,05 | 6,77 | 10,30 | 4,10 | 4,46 | 14,29 | 9,71 |
| Mediana (µm) | 7,65 | 6,39 | 14,86 | 8,05 | 6,67 | 8,91 | 4,92 | 9,28 | 12,50 | 10,88 |
| Varianza | 20,75 | 11,66 | 26,61 | 10,72 | 10,36 | 10,25 | 9,93 | 24,41 | 13,85 | 9,94 |
| Desviación típica | 4,55 | 3,42 | 5,16 | 3,27 | 3,40 | 3,20 | 3,15 | 4,94 | 3,72 | 3,15 |
| Mínimo (µm) | 2,19 | 3,44 | 3,15 | 2,77 | 3,12 | 2,97 | 2,19 | 4,10 | 6,07 | 5,59 |
| Cuartil 1 (µm) | 4,92 | 5,16 | 12,51 | 5,35 | 6,08 | 6,53 | 4,10 | 5,48 | 10,25 | 9,12 |
| Cuartil 2 (µm) | 7,65 | 6,39 | 14,86 | 8,05 | 6,67 | 8,91 | 4,92 | 9,28 | 12,50 | 10,88 |
| Cuartil 3 (µm) | 11,22 | 10,41 | 18,86 | 9,50 | 12,02 | 11,09 | 6,76 | 14,16 | 15,83 | 13,24 |
| Máximo (µm) | 38,17 | 18,69 | 27,43 | 16,10 | 38,17 | 15,84 | 19,95 | 19,04 | 21,07 | 18,53 |
| Intervalo de clase (nm) | 175 | 120 | 200 | 120 | - | 120 | 120 | 200 | 140 | 120 |
| α (nm) | 6,627 | 6,564 | 7,303 | 6,611 | - | 6,716 | 6,280 | 6,785 | 7,152 | 7,001 |
| β^2 | 0,278 | 0,178 | 0,131 | 0,169 | - | 0,155 | 0,189 | 0,272 | 0,087 | 0,081 |

Poblaciones tipo 4 (Framboides en porosidad interclasto).

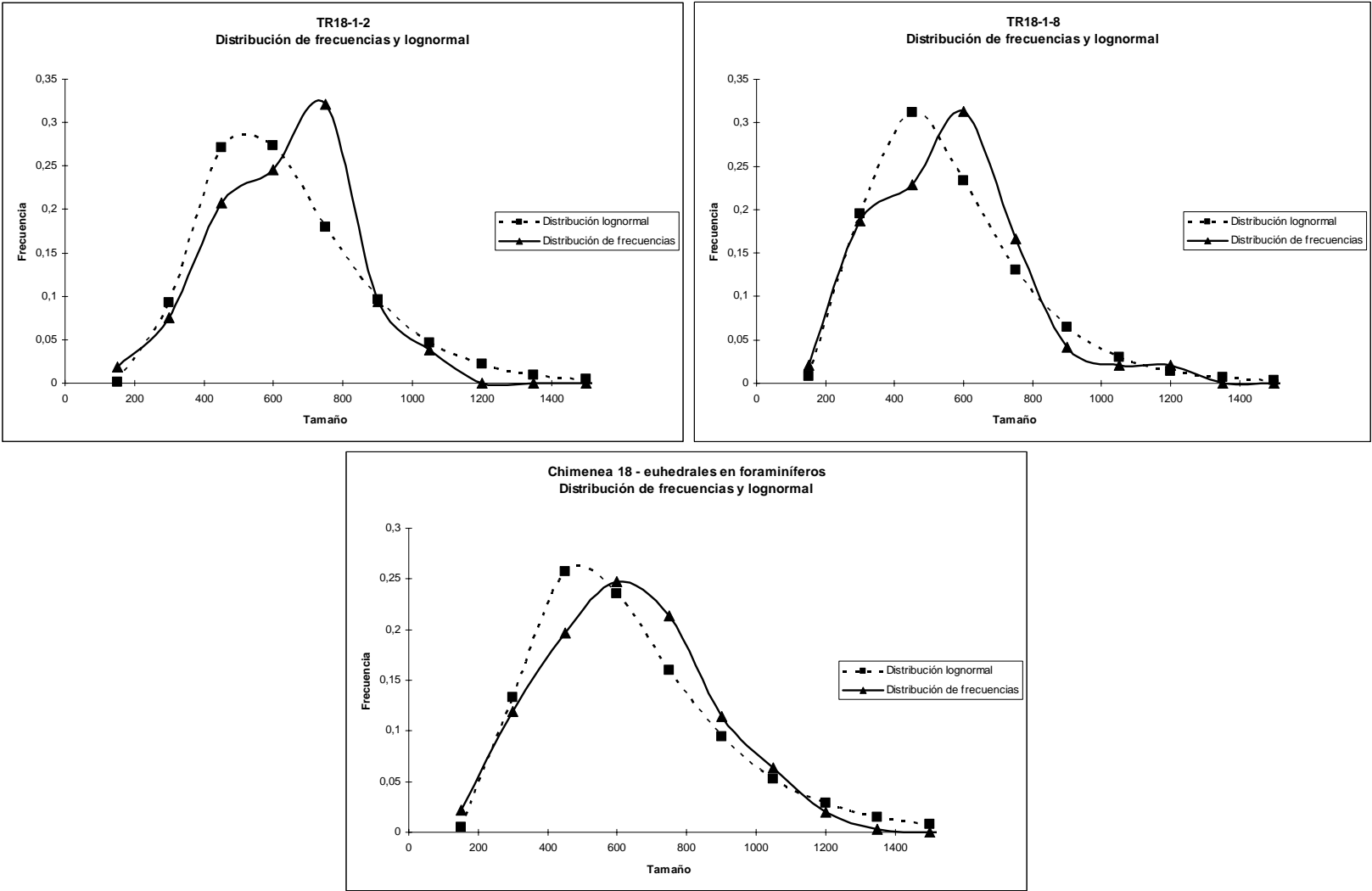
| Muestra | Total | lg4-1-10 | lg4-1-14 | lg4-2-6 | lg4-4-1 | lg4-4-5 | lg4-4-13 | tr4-2-6 |
|--------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| Número de medidas | 761 | 108 | 114 | 61 | 114 | 132 | 118 | 114 |
| Media (μm) | 12,34 | 9,66 | 7,19 | 8,39 | 16,26 | 17,99 | 12,31 | 11,40 |
| Media (nm) | 1234 | 966 | 719 | 839 | 1626 | 1799 | 1231 | 1140 |
| Moda (μm) | 5,45 | 6,06 | 5,68 | 6,89 | 9,48 | 21,39 | 7,14 | 4,55 |
| Mediana (μm) | 10,34 | 6,97 | 7,05 | 6,89 | 12,93 | 18,79 | 10,09 | 12,30 |
| Varianza | 57,52 | 63,54 | 4,31 | 15,22 | 130,49 | 16,99 | 39,83 | 26,64 |
| Desviación típica | 7,58 | 7,97 | 2,08 | 3,90 | 11,42 | 4,12 | 6,31 | 5,16 |
| Mínimo (μm) | 2,94 | 3,33 | 3,11 | 2,95 | 3,45 | 7,21 | 4,04 | 2,94 |
| Cuartil 1 (μm) | 6,72 | 5,45 | 5,60 | 4,92 | 7,76 | 15,29 | 7,45 | 6,55 |
| Cuartil 2 (μm) | 10,34 | 6,97 | 7,05 | 6,89 | 12,93 | 18,79 | 10,09 | 12,30 |
| Cuartil 3 (μm) | 16,77 | 11,29 | 8,64 | 11,31 | 23,71 | 21,16 | 16,77 | 15,78 |
| Máximo (μm) | 59,70 | 59,70 | 12,95 | 17,21 | 52,59 | 27,16 | 38,20 | 23,26 |
| Intervalo de clase (nm) | 300 | 175 | 100 | 150 | 400 | 150 | 250 | 200 |
| α (nm) | 6,949 | 6,694 | 6,535 | 6,627 | 7,159 | 7,464 | 6,994 | 6,898 |
| β² | 0,340 | 0,287 | 0,090 | 0,213 | 0,483 | 0,070 | 0,239 | 0,334 |

Poblaciones tipo 5 (Cristales euhedrales en porosidad interclasto).

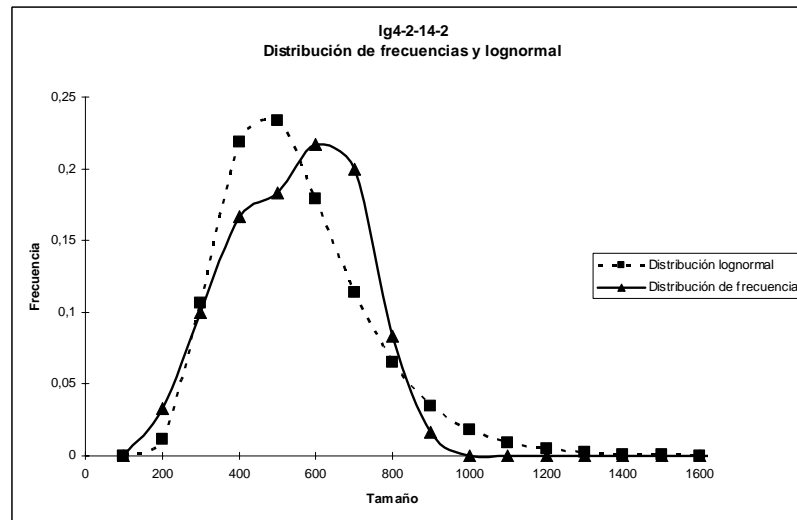
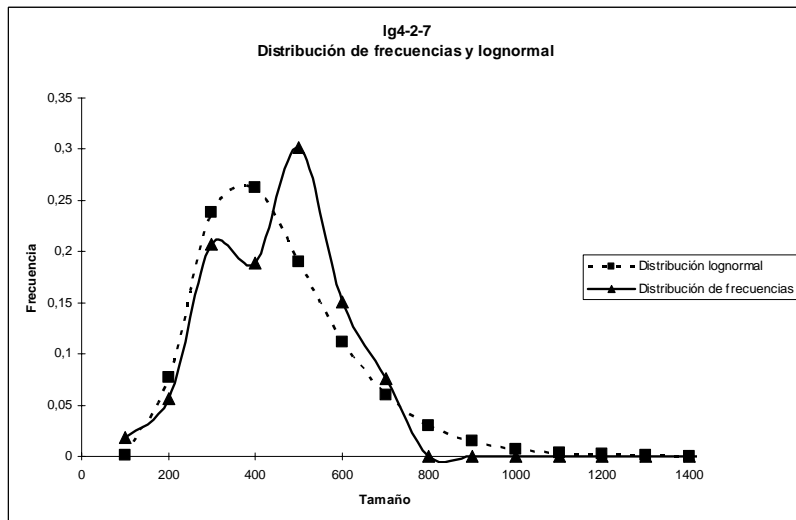
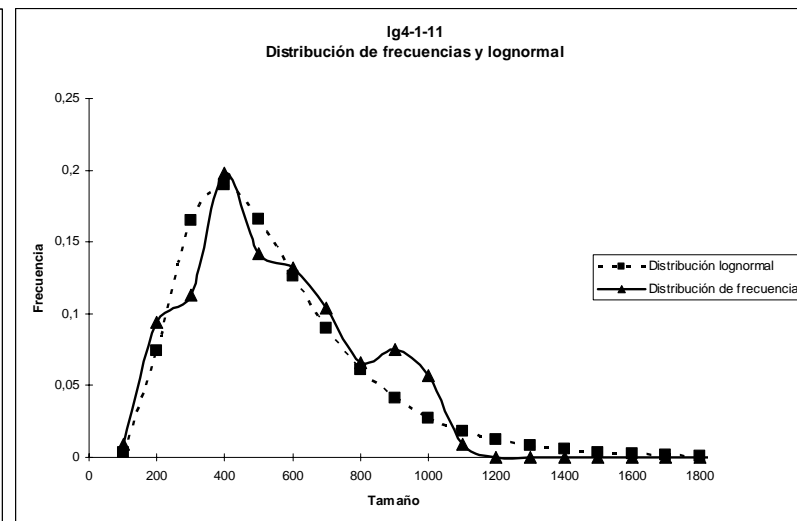
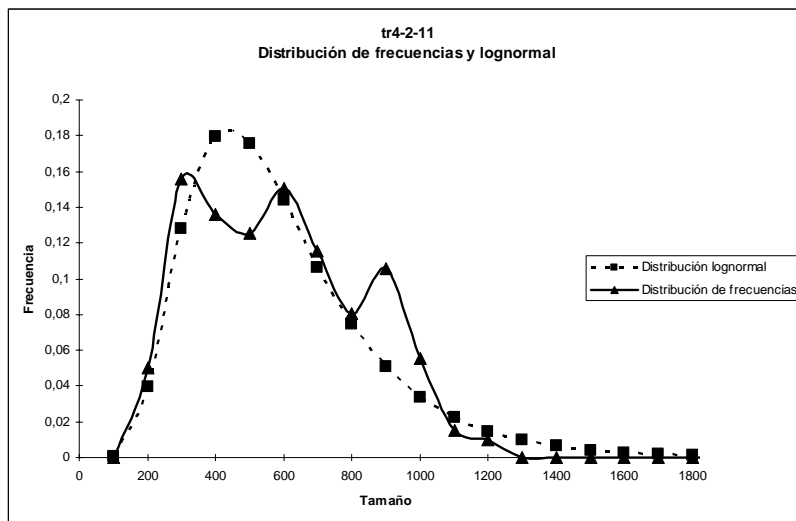
| Muestra | chimenea 16 | lg16-1-3 | lg16-1-4 | lg16-2-3 | lg16-3-3 | chimenea 3 | lg3-2-3 | tr3-2-2 |
|---|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------------|----------------|
| Número de medidas | 404 | 171 | 139 | 33 | 61 | 231 | 142 | 89 |
| Media (μm) | 10,55 | 8,89 | 10,07 | 14,27 | 14,26 | 8,49 | 8,98 | 7,80 |
| Media (nm) | 1055 | 889 | 1007 | 1427 | 1426 | 849 | 898 | 780 |
| Moda (μm) | 8,33 | 8,08 | 11,02 | 12,93 | 14,44 | 7,77 | 7,77 | 6,74 |
| Mediana (μm) | 9,95 | 8,33 | 10,22 | 14,01 | 14,22 | 8,45 | 8,78 | 8,03 |
| Varianza | 74,52 | 25,71 | 31,27 | 6,98 | 11,46 | 3,76 | 4,08 | 2,47 |
| Desviación típica | 3,56 | 2,56 | 5,59 | 2,64 | 3,39 | 1,94 | 2,02 | 1,57 |
| Mínimo (μm) | 4,03 | 4,04 | 4,03 | 7,76 | 7,33 | 4,05 | 4,05 | 4,15 |
| Cuartil 1 (μm) | 8,06 | 7,32 | 8,20 | 12,93 | 12,28 | 7,43 | 7,77 | 6,74 |
| Cuartil 2 (μm) | 9,95 | 8,33 | 10,22 | 14,01 | 14,22 | 8,45 | 8,78 | 8,03 |
| Cuartil 3 (μm) | 12,63 | 10,10 | 11,29 | 15,95 | 16,38 | 9,80 | 10,14 | 8,81 |
| Máximo (μm) | 28,23 | 23,48 | 28,23 | 18,32 | 22,63 | 20,95 | 20,95 | 11,66 |
| Intervalo de clase (nm) | 150 | 100 | 100 | 150 | 150 | 100 | 100 | 100 |
| α (nm) | 6,906 | 6,752 | 6,872 | 7,245 | 7,232 | 6,719 | 6,776 | 6,633 |
| β^2 | 0,110 | 0,076 | 0,086 | 0,039 | 0,065 | 0,052 | 0,048 | 0,056 |

Distribuciones de tamaños cristalinos: comparación de la distribución de frecuencias de los datos observados frente a la distribución lognormal teórica de las mismas.

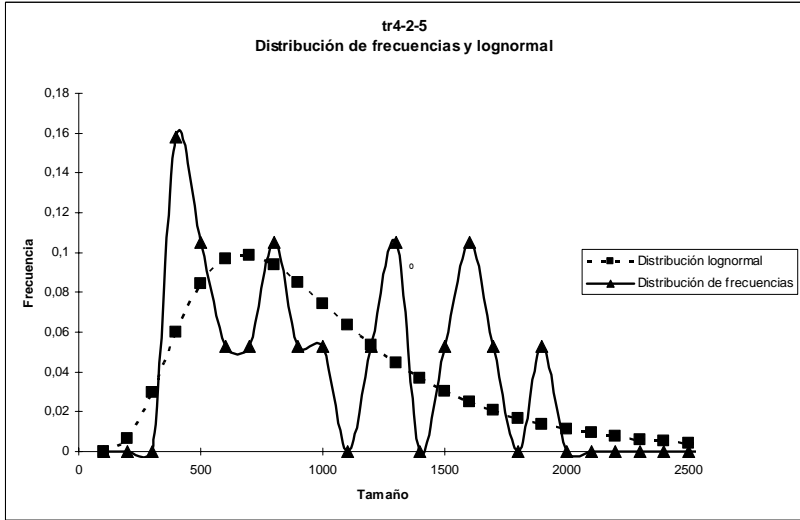
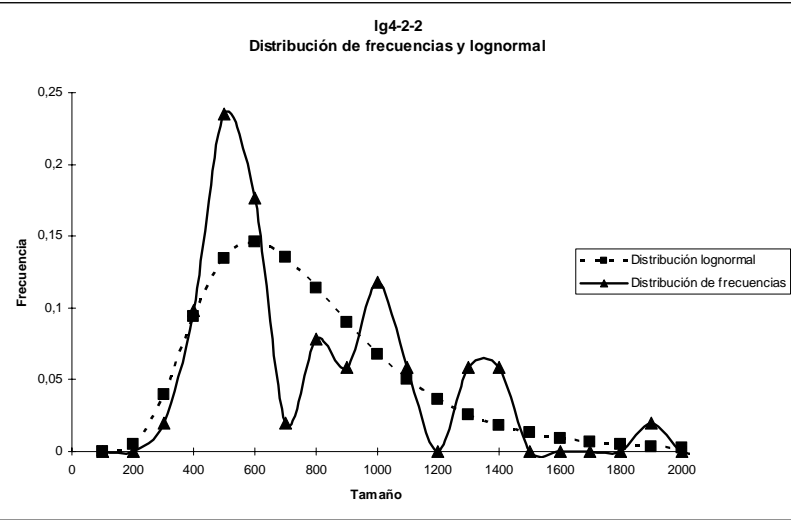
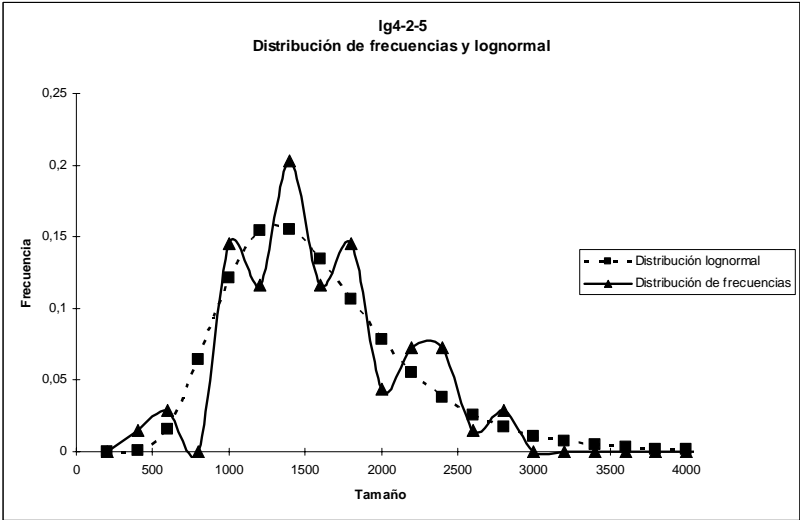
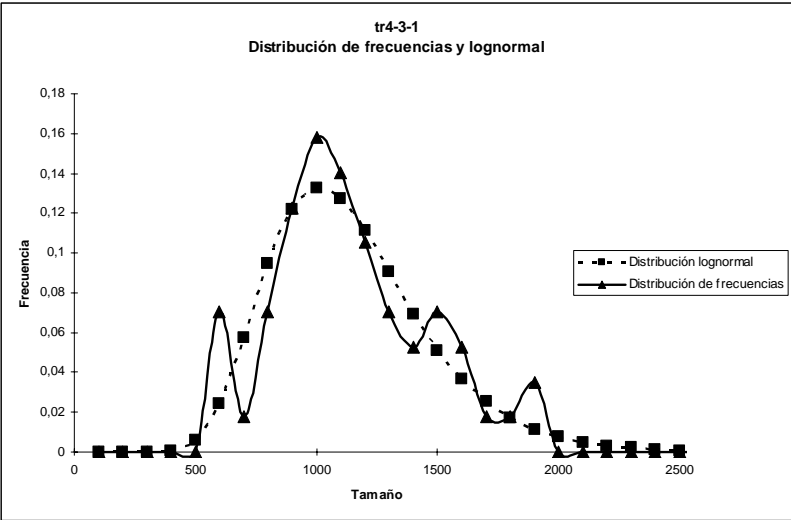
Tipo 1



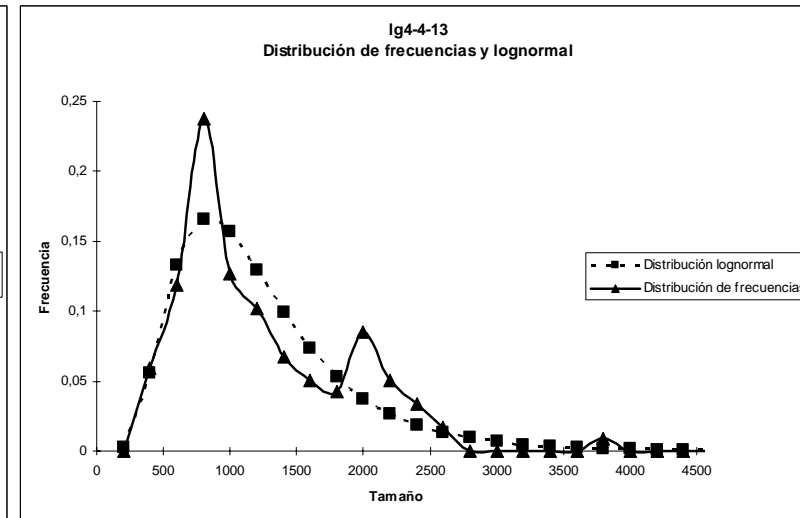
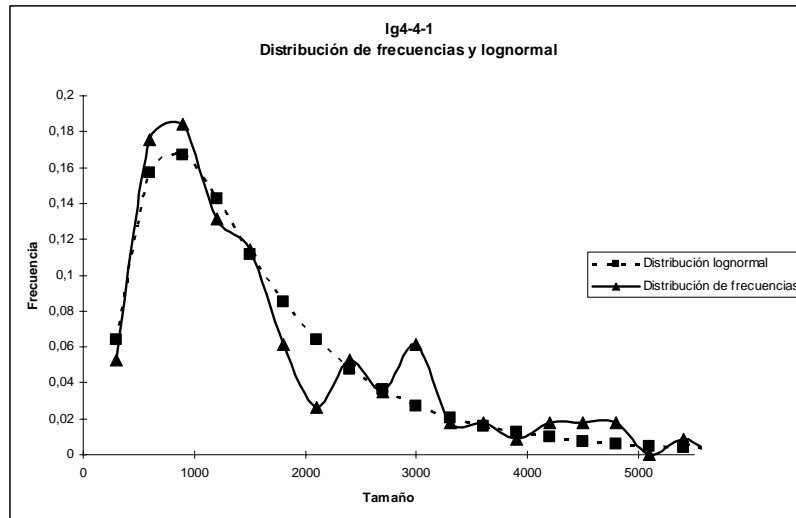
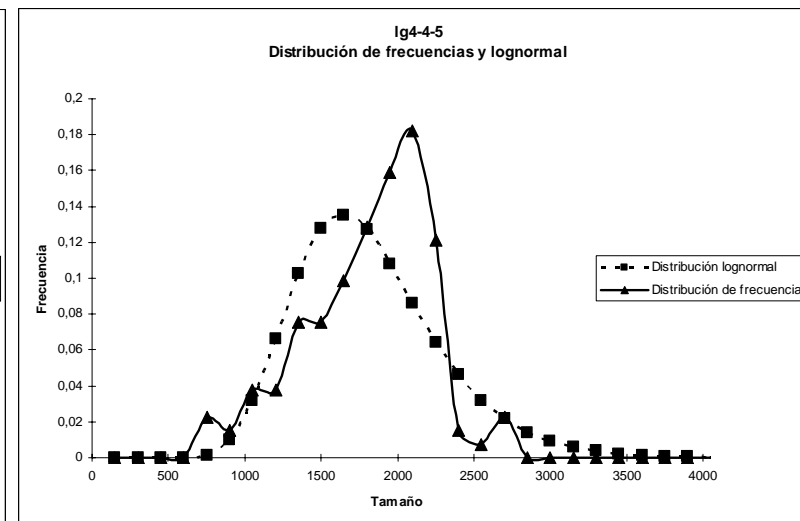
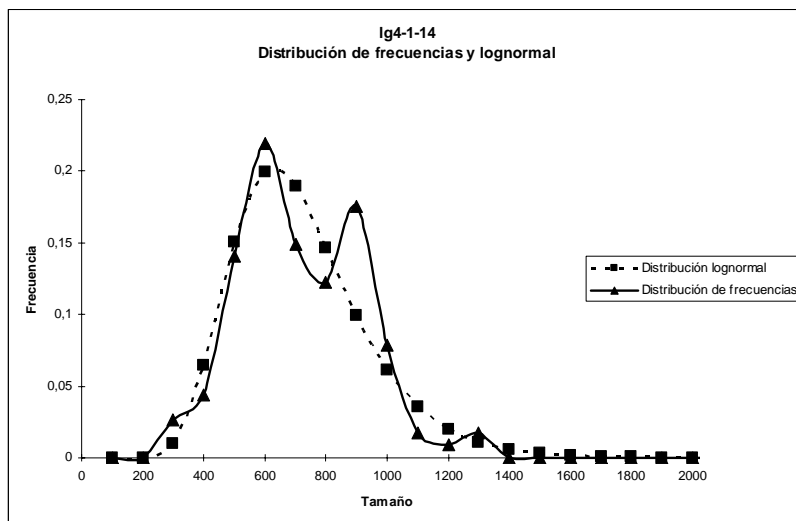
Tipo 2



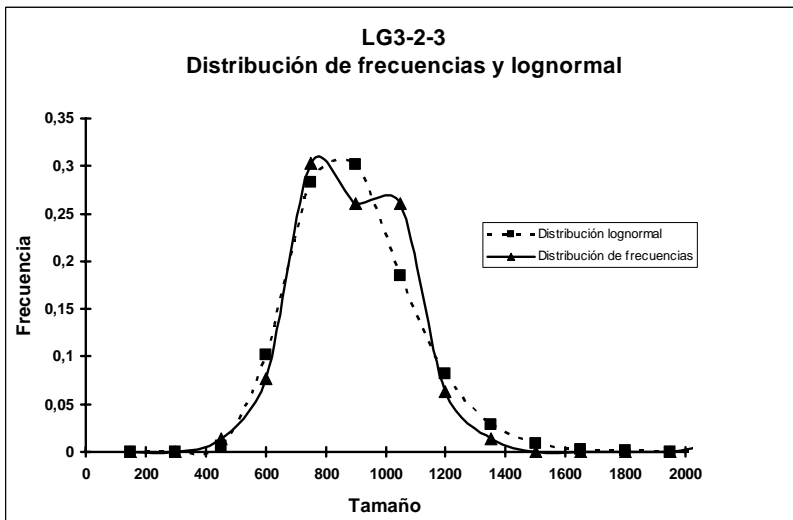
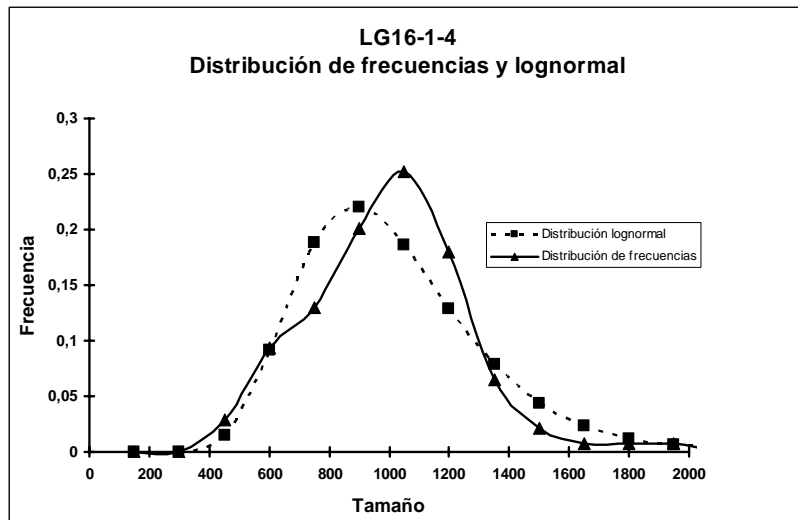
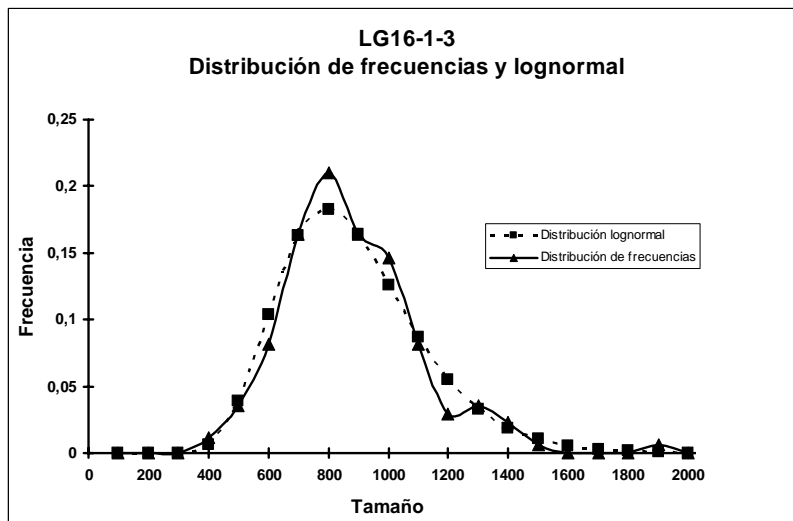
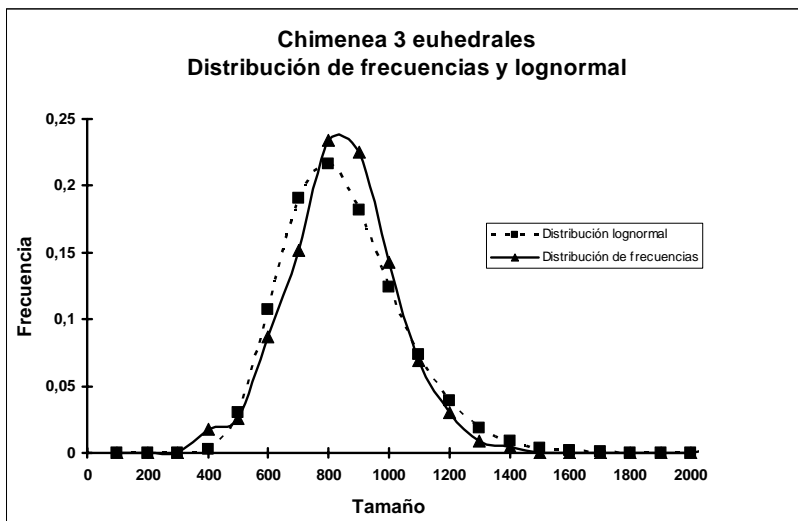
Tipo 3



Tipo 4



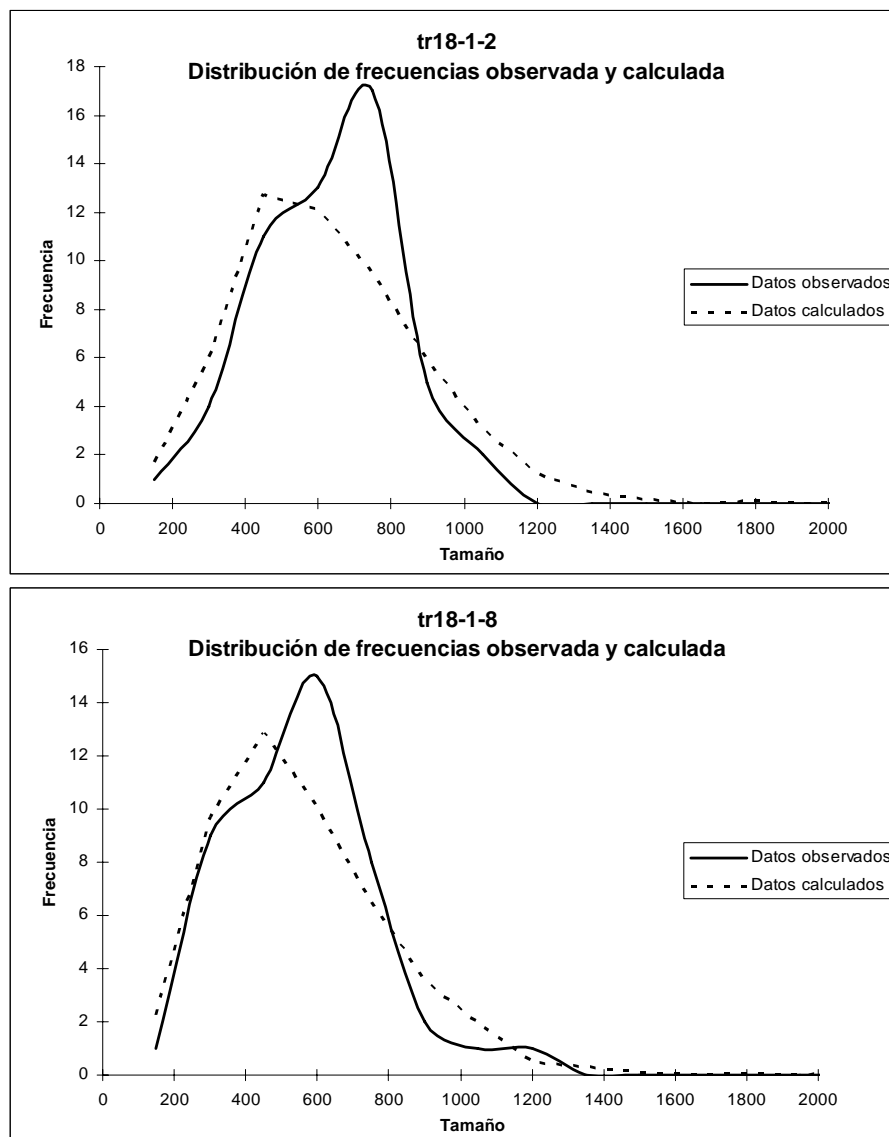
Tipo 5

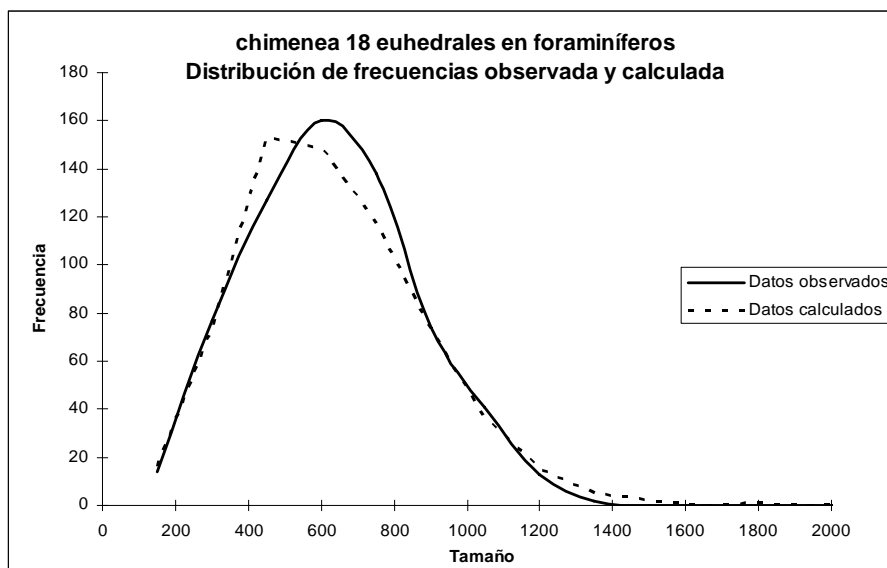


Comparación entre distribución de tamaños observada y distribución de tamaños calculada con GALOPER

Tipo 1

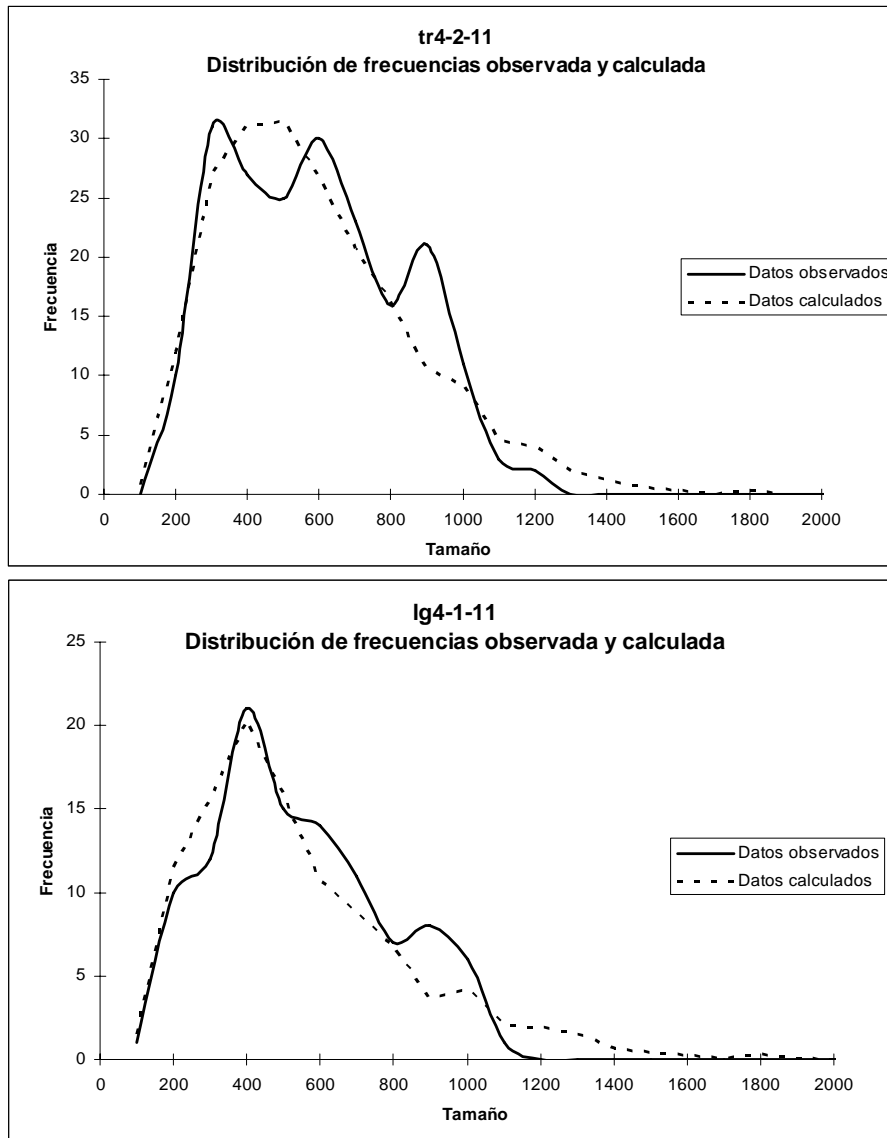
Se ha simulado crecimiento en sistema abierto, primero controlado por superficie alcanzando una media de 7,8 nanómetros y valores de $\alpha=1,95$ y $\beta^2=0,211$. Posteriormente el crecimiento en sistema abierto ha pasado a estar controlado por aportes hasta alcanzar una media 500 nanómetros obteniendo valores de $\alpha=6,11$ y $\beta^2=0,254$. Finalmente se ha simulado el crecimiento en sistema cerrado con *Ostwald Ripening* hasta alcanzar una media similar a la de la población estudiada y con valores de $\alpha=6,36$ y $\beta^2=0,207$.

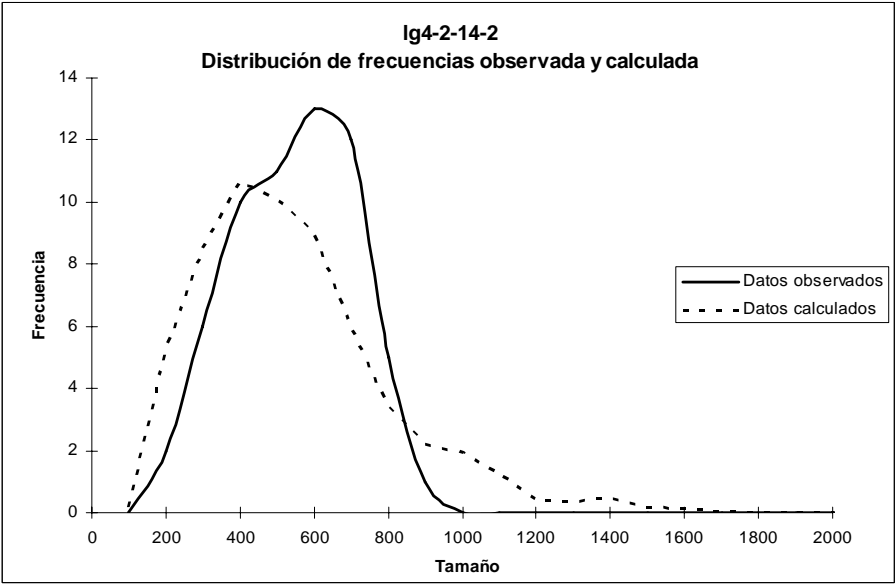
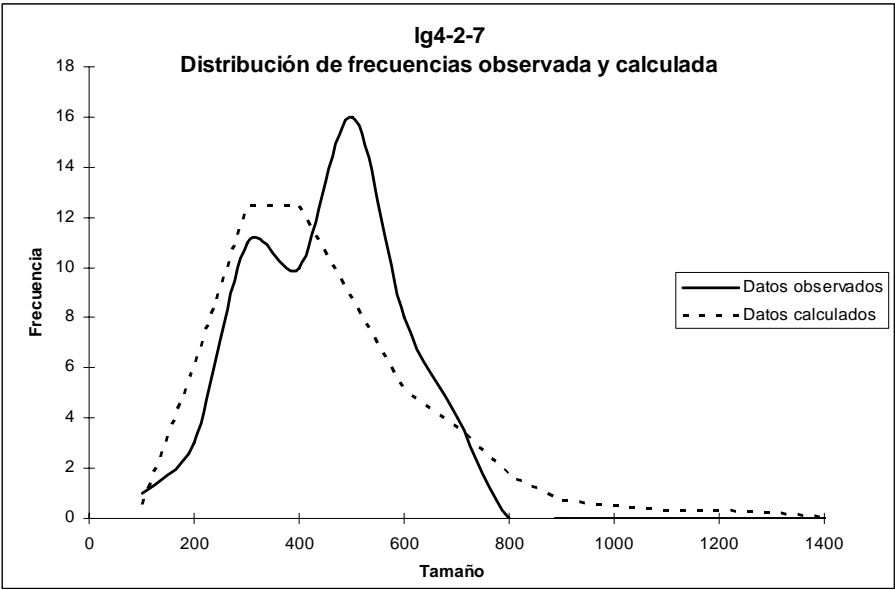




Tipo 2

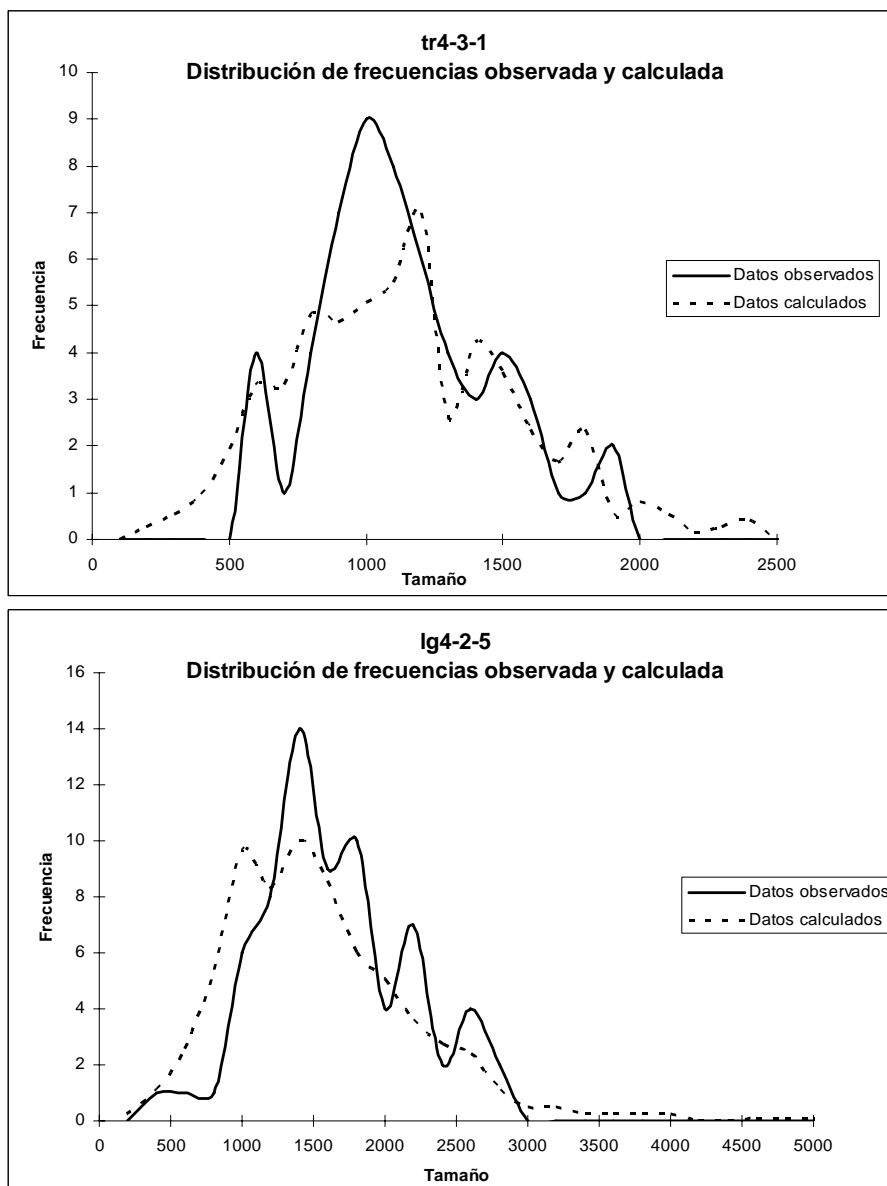
Se ha simulado crecimiento en sistema abierto, primero controlado por superficie alcanzando una media de 7,8 nanómetros y valores de $\alpha=1,95$ y $\beta^2=0,211$. Posteriormente el crecimiento en sistema abierto ha pasado a estar controlado por aportes hasta alcanzar una media similar a la de la población estudiada y con valores de $\alpha=6,17$ y $\beta^2=0,293$.

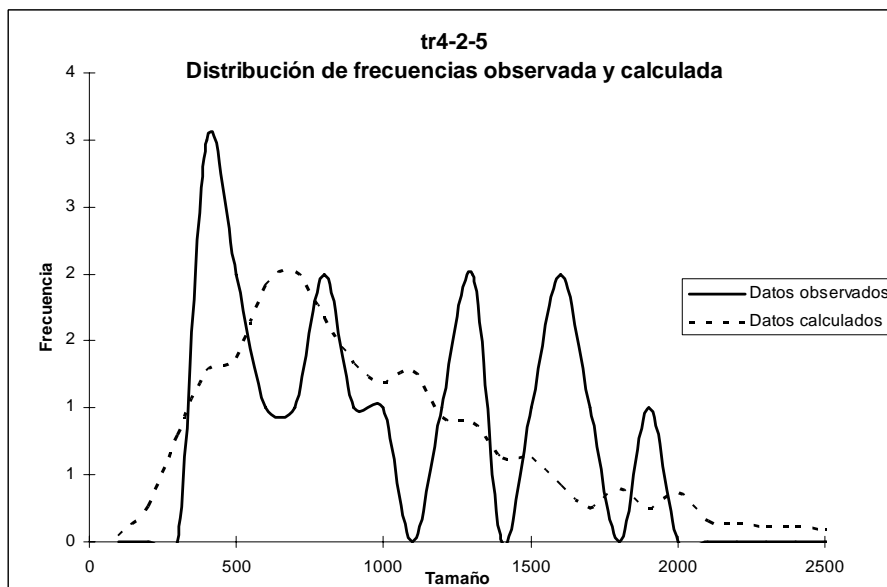
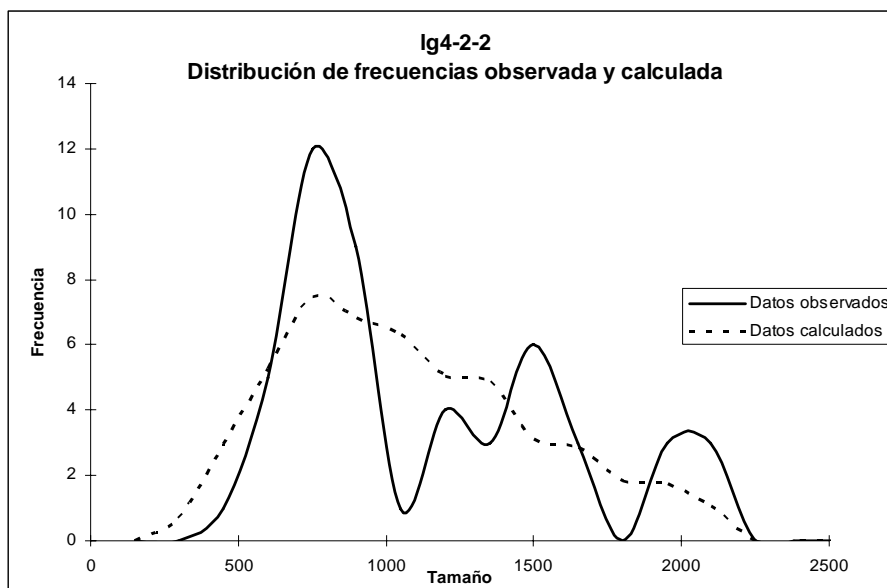




Tipo 3

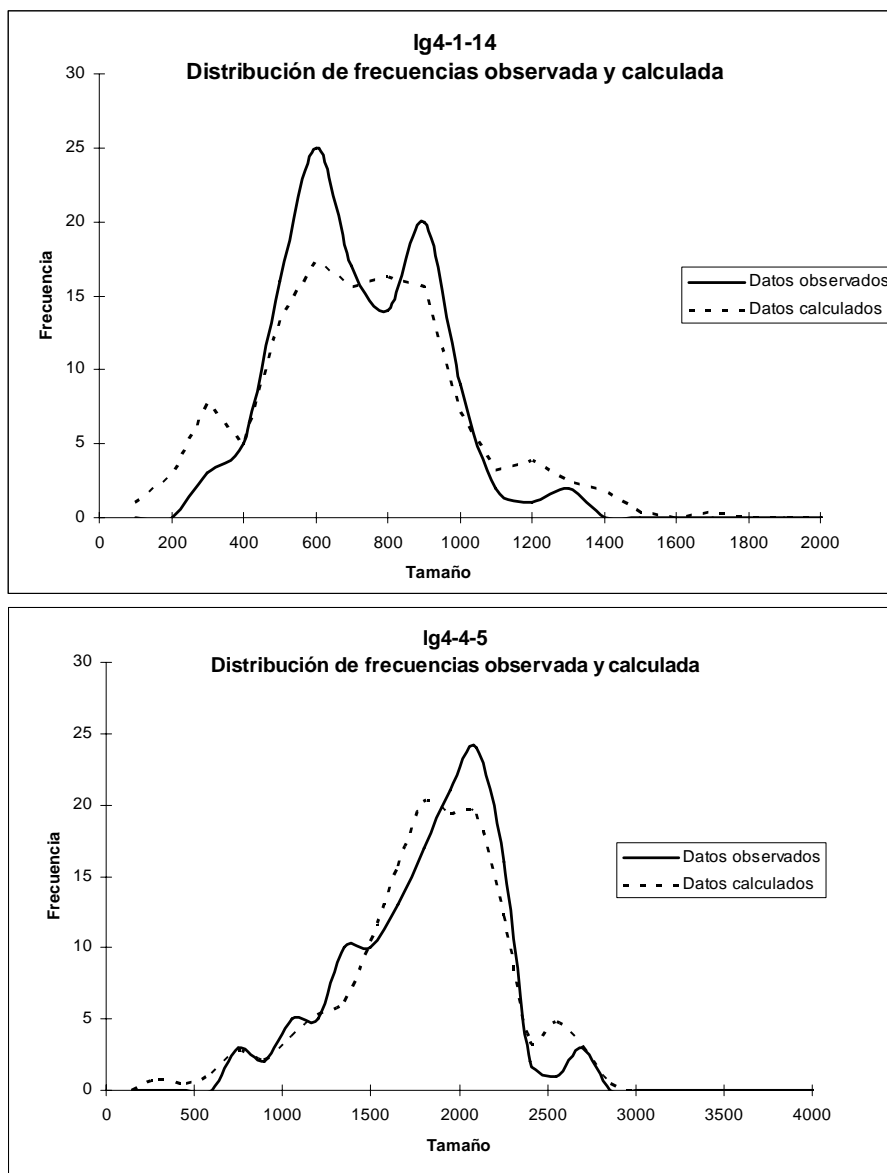
Se ha simulado crecimiento en sistema abierto, primero controlado por superficie alcanzando una media de 5,08 nanómetros y valores de $\alpha=1,54$ y $\beta^2=0,164$. Posteriormente el crecimiento en sistema abierto ha pasado a estar controlado por aportes hasta alcanzar una media similar a la de la población estudiada en las poblaciones 3 y 4, mientras que en las poblaciones 1 y 2 la media alcanzada es de 800 y 1200 nanómetros respectivamente. Para estas dos poblaciones ha continuado la simulación con crecimiento en sistema cerrado con *Ostwald Ripening* hasta alcanzar una media similar a la de la población estudiada.

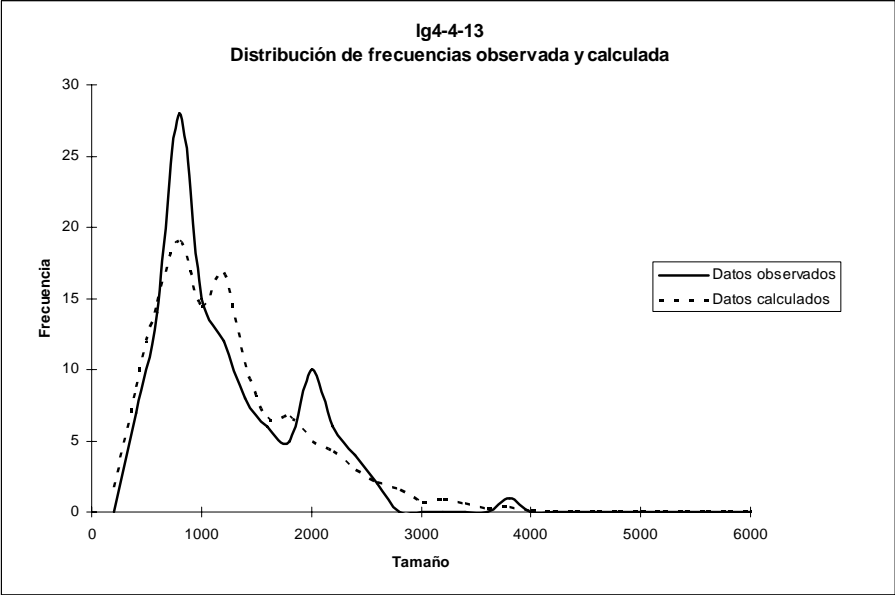
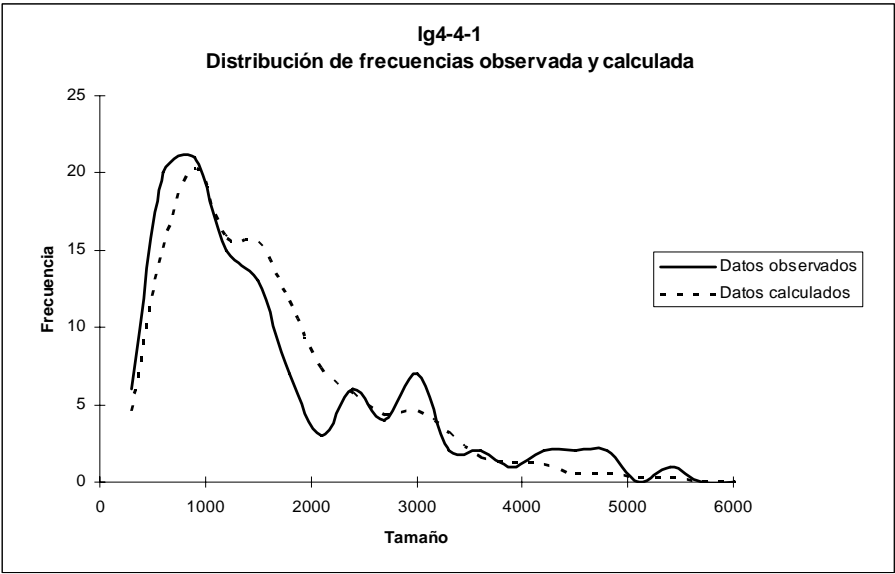




Tipo 4

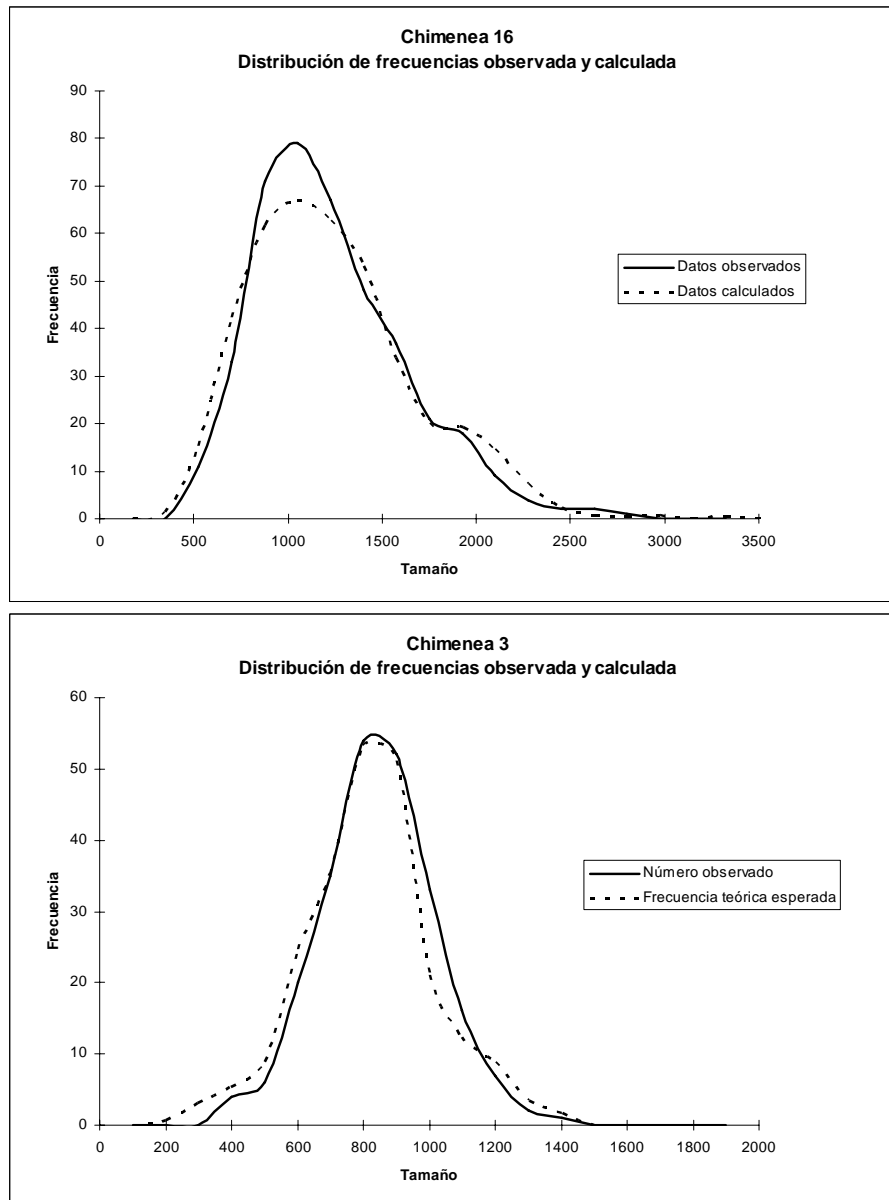
Se ha simulado crecimiento en sistema abierto, primero controlado por superficie alcanzando una media de 5,08 nanómetros para las poblaciones 1 y 2 y de 16,8 y 38,18 para las poblaciones 3 y 4 respectivamente. Posteriormente el crecimiento en sistema abierto ha pasado a estar controlado por aportes hasta alcanzar una media similar a la de la población estudiada en las poblaciones 3 y 4, mientras que en las poblaciones 1 y 2 la media alcanzada es de 450 y 500 nanómetros respectivamente. Para estas dos poblaciones ha continuado la simulación con crecimiento en sistema cerrado con *Ostwald Ripening* hasta alcanzar una media similar a la de la población estudiada.

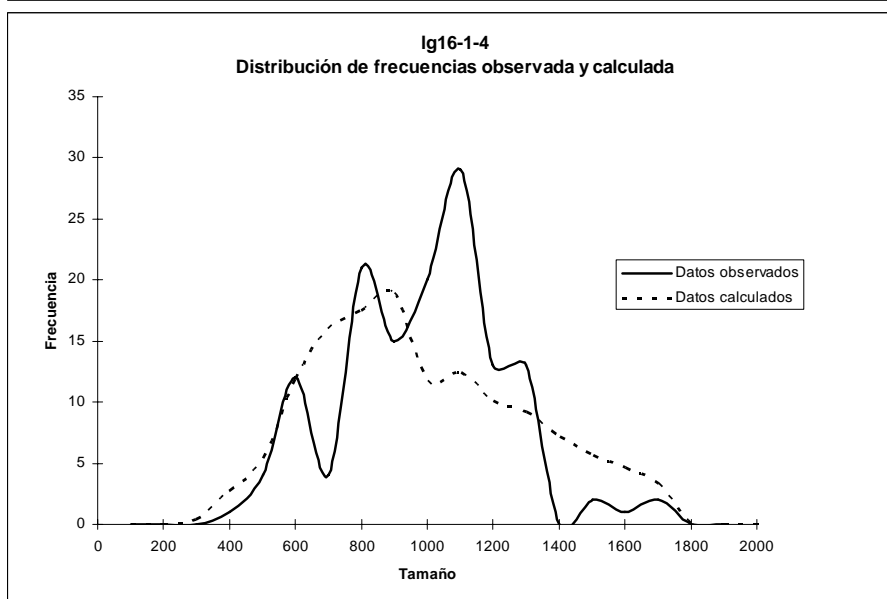
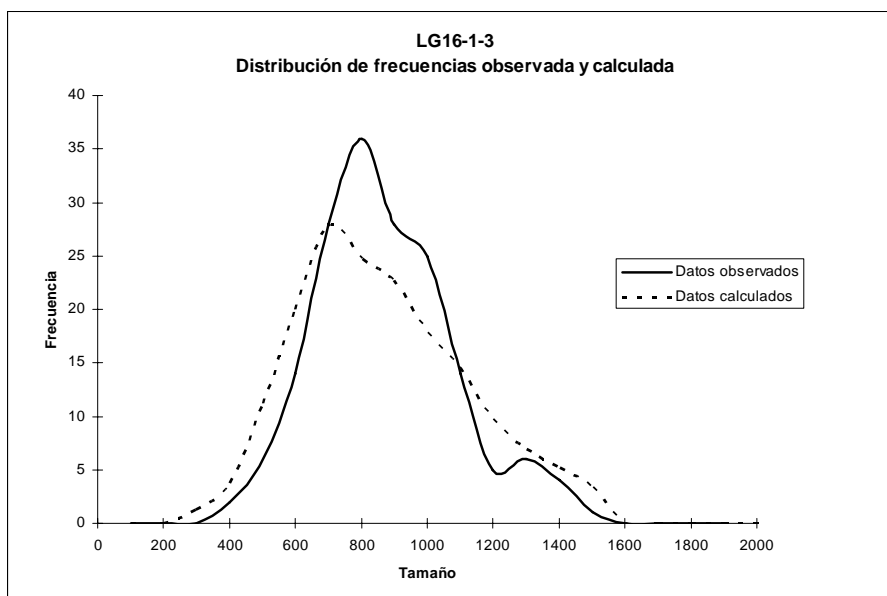
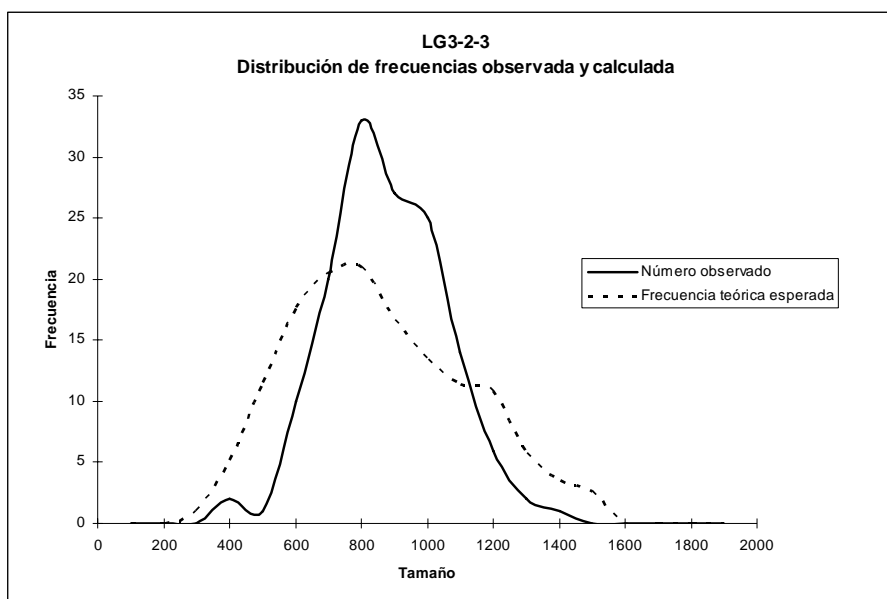




Tipo 5

Se ha simulado crecimiento en sistema abierto controlado por aportes hasta alcanzar una media similar a la de la población estudiada en todas poblaciones. No ha habido crecimiento en sistema cerrado debido a la forma de las DTCs (lognormal) y a los bajos valores de β^2 .





Resultados análisis χ^2

Tipo 1

| Muestra | Dimensiones del hueco (μm) | Forma de la DTC | Mecanismos de crecimiento | Valor Chi cuadrado | Grados de libertad | Nivel de significación (%) |
|-------------|---|-----------------|--|--------------------|--------------------|----------------------------|
| tr18-1-2 | 116 | casi lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes, <i>Ostwald Ripening</i> | 7,64 | 4 | 10 - 20 |
| tr18-1-8 | 97 | casi lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes, <i>Ostwald Ripening</i> | 5,48 | 5 | > 20 |
| chimenea 18 | 63 - 120 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes, <i>Ostwald Ripening</i> | 12,38 | 6 | 5 - 10 |

Tipo 2

| Muestra | Dimensiones del hueco (μm) | Forma de la DTC | Mecanismos de crecimiento | Valor Chi cuadrado | Grados de libertad | Nivel de significación (%) |
|------------|---|-----------------|--|--------------------|--------------------|----------------------------|
| tr4-2-11 | 138 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes | 15,68 | 8 | 2,5 - 5 |
| lg4-1-11 | 112 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes | 9,42 | 8 | > 20 |
| lg4-2-7 | 102 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes | 10,34 | 4 | 2,5 - 5 |
| lg4-2-12-2 | 88 | casi lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes | 12,19 | 5 | 2,5 - 5 |
| tr4-3-3 | 143 | casi lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes, <i>Ostwald Ripening</i> | 16,4 | 3 | < 1 |
| chimenea 4 | 88 - 143 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes | 45,85 | 9 | < 1 |

Tipo 3

| Muestra | Dimensiones del hueco (µm) | Forma de la DTC | Mecanismos de crecimiento | Valor Chi cuadrado | Grados de libertad | Nivel de significación (%) |
|-------------------|----------------------------|-----------------|--|--------------------|--------------------|----------------------------|
| lg4-4-10 | 205 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes | 53,24 | 12 | < 1 |
| lg4-3-2 | 353 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes, <i>Ostwald Ripening</i> | 40,41 | 11 | < 1 |
| tr4-3-1 | 253 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes, <i>Ostwald Ripening</i> | 13,62 | 11 | > 20 |
| lg4-2-2 | 100 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes | 17,27 | 8 | 2,5 - 5 |
| lg4-2-5 | 401 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes, <i>Ostwald Ripening</i> | 15,61 | 10 | 10 - 20 |
| tr4-2-5 | 101 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes | 15,97 | 10 | 10 - 20 |
| chimenea 4 | 100 - 400 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes | 37,6 | 13 | < 1 |

Tipo 4

| Muestra | Dimensiones del hueco (μm) | Forma de la DTC | Mecanismos de crecimiento | Valor Chi cuadrado | Grados de libertad | Nivel de significación (%) |
|-------------------|----------------------------|-------------------------|--|--------------------|--------------------|----------------------------|
| lg4-1-10 | 273 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes | 24,65 | 11 | 1 - 5 |
| lg4-1-14 | >177 | <i>Ostwald Ripening</i> | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes, <i>Ostwald Ripening</i> | 11,71 | 8 | 10 - 20 |
| lg4-2-6 | >137 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes, <i>Ostwald Ripening</i> | 18,2 | 7 | 1 - 5 |
| lg4-4-1 | >400 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes | 19,1 | 14 | 10 - 20 |
| lg4-4-5 | >246 | <i>Ostwald Ripening</i> | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes, <i>Ostwald Ripening</i> | 9,8 | 11 | > 20 |
| lg4-4-13 | 257 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes | 14,51 | 10 | 10 - 20 |
| tr4-2-6 | >277 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes | 44,7 | 9 | < 1 |
| chimenea 4 | 257 - 600 | lognormal | Crecimiento dependiente de superficie, crecimiento dependiente de aportes | 54,34 | 19 | < 1 |

Tipo 5

| Muestra | Dimensiones del hueco (μm) | Forma de la DTC | Mecanismos de crecimiento | Valor Chi cuadrado | Grados de libertad | Nivel de significación (%) |
|--------------------|----------------------------|-----------------|------------------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|
| Chimenea 3 | >300 | lognormal | Crecimiento dependiente de aportes | 11,20 | 8 | 10 - 20 |
| LG3-2-3 | >300 | lognormal | Crecimiento dependiente de aportes | 45,22 | 8 | < 1 |
| Chimenea 16 | >500 | lognormal | Crecimiento dependiente de aportes | 14,37 | 11 | > 20 |
| LG16-1-3 | >300 | lognormal | Crecimiento dependiente de aportes | 18,82 | 9 | 2,5 - 5 |
| LG16-1-4 | >300 | lognormal | Crecimiento dependiente de aportes | 48,11 | 10 | < 1 |